

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 8月 5日

出願番号

Application Number: 特願 2002-226881

[ST.10/C]:

[JP 2002-226881]

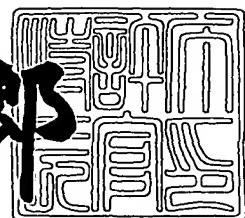
出願人

Applicant(s): 株式会社クラレ

2003年 6月 13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特 2003-3046370

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01760FP00

【提出日】 平成14年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D06N 3/14

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 加藤 充

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 中山 公男

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 高岡 信夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 皮革様シートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維質基材に感熱ゲル化性を有する樹脂水性分散液を含浸した後、熱処理によるゲル化および乾燥を行って皮革様シートを製造する方法において、該樹脂水性分散液を70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が10分以内であり、且つ40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が50%以下であることを特徴とする皮革様シートの製造方法。

【請求項2】 樹脂水性分散液が、主剤樹脂(a)、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体(b)、および界面活性剤(c)から主としてなる請求項1に記載の皮革様シートの製造方法。

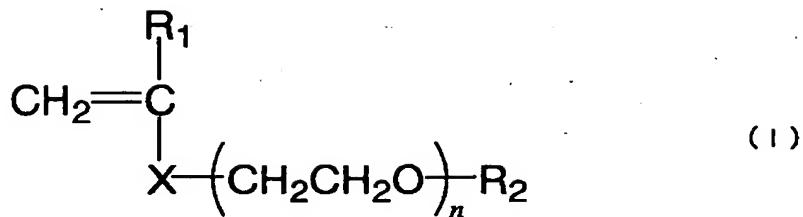
【請求項3】 樹脂水性分散液が、主剤樹脂(a)、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体(b)、界面活性剤(c)、および無機金属塩(d)から主としてなる請求項1または2に記載の皮革様シートの製造方法。

【請求項4】 樹脂水性分散液が、主剤樹脂(a)を20~60質量%、重合体(b)を0.5~10質量%、界面活性剤(c)を0.5~5質量%、無機金属塩(d)を0~2質量%含有している請求項1~3のいずれか1項に記載の皮革様シートの製造方法。

【請求項5】 主剤樹脂(a)が、ウレタン樹脂および/またはウレタン-アクリル複合樹脂である請求項2~4のいずれか1項に記載の皮革様シートの製造方法。

【請求項6】 重合体(b)が、一般式(I)で示される構造のエチレン性不飽和モノマー60~100質量%とその他のエチレン性不飽和モノマー0~40質量%を重合して得られる重合体である請求項2~5のいずれか1項に記載の皮革様シートの製造方法。

【化1】



(式中、R₁は水素原子またはメチル基を表し、R₂は水素原子または炭素数1～18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基から選ばれる基を表し、Xは-C(=O)O-、-OC(=O)-、-O-、-NHCO(=O)-、-C(=O)NH-から選ばれる基を表し、nは2～7の整数を表す。)

【請求項7】 重合体(b)の10%水溶液の曇点が、10～60℃である請求項2～6のいずれか1項に記載の皮革様シートの製造方法。

【請求項8】 界面活性剤(c)が、HLB値が12～18のノニオン性界面活性剤(c1)30～100質量%およびその他の界面活性剤(c2)0～70質量%から構成されている請求項2～7のいずれか1項に記載の皮革様シートの製造方法。

【請求項9】 繊維質基材を構成する纖維が極細纖維形成性纖維であり、樹脂水性分散液の含浸前または含浸・ゲル化・乾燥後に該纖維を極細纖維化する請求項1～8のいずれか1項に記載の皮革様シートの製造方法。

【請求項10】 樹脂水性分散液を70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が8分以内であり、且つ40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が30%以下である請求項1～9のいずれか1項に記載の皮革様シートの製造方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項の製造方法により得られる皮革様シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、風合や物性に優れた皮革様シートの工業的に有利な製造方法、およびそれにより得られる皮革様シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、皮革様シートとして、不織布などの纖維質基材にウレタン樹脂などの樹脂成分を付与した基体の表面に纖維立毛を存在させたものや該基体の表面に樹脂層を積層したものが知られている。不織布に付与する樹脂成分としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂などが知られており、皮革様シートの風合、機械的物性などの観点からウレタン樹脂が広く使用されている。

纖維質基材に樹脂成分を付与した皮革様シートを製造する方法としては、不織布などの纖維質基材に、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤を溶媒とする樹脂溶液などを含浸・凝固させて製造する方法が一般的に用いられているが、有機溶剤を用いる製造方法は、環境、安全性などの観点から好ましくない。これらの点を考慮して、有機溶剤溶液を用いる方法に代えて、樹脂水性分散液を含浸させて皮革様シートを製造する方法も種々提案されているが、ほとんど実用化されていない。この理由の一つとして樹脂水性分散液を用いて皮革様シートを製造した場合には、樹脂水性分散液の乾燥過程で樹脂が纖維質基材中で局部的に移動し、その部分で纖維を強く拘束した構造形態となり、それによってシートの柔軟性が失われて硬い風合いになることが挙げられる。

【0003】

樹脂水性分散液を用いた場合の上記問題点を解決するために、樹脂水性分散液を含浸後、感熱ゲル化させることにより纖維質基材中に均一に付着させる方法が種々提案されている。例えば、纖維質基材にノニオン性界面活性剤を含有する水系ポリウレタンエマルジョンに無機塩類を溶解混合したエマルジョン液を付与し、加熱乾燥して人工皮革を製造する方法（特開平6-316877号公報、特開平7-229071号公報）、纖維質基材に樹脂弾性率が特定範囲の感熱ゲル化性を有するウレタン樹脂エマルジョンまたはウレタンーアクリル複合樹脂エマルジョンを含浸し、感熱ゲル化および乾燥を行って皮革様シートを製造する方法（特開2000-17582号公報、特開2000-303370号公報）、纖維

質基材に水系ウレタン樹脂、無機塩および疊点を持つノニオン界面活性剤からなる水系樹脂組成物を含浸し、感熱ゲル化および乾燥を行って人工皮革を製造する方法（特開平11-335975号公報）などが挙げられる。しかしながら、特開平6-316877号公報や特開平7-229071号公報により得られる人工皮革は、用いるエマルジョン液の樹脂濃度が約10%以下と非常に低く、繊維質基材への付与量が少ない上、20%以下の濃度では感熱ゲル化がほとんど起こらないため、柔軟性、充実感、風合い、耐久性などの点で十分に改良されているとは言い難い。また、無機塩類を多量に添加する方法でエマルジョンの樹脂濃度を30%以上に高くすると、エマルジョン液が経時的に増粘あるいはゲル化するなど不安定になりやすい。一方、特開2000-17582号公報や特開2000-303370号公報により得られる皮革様シートは、確かに風合いや物性の面では優れているが、該公報で示されている感熱ゲル化性付与方法では、エマルジョン液が室温付近でも数時間～数日でゲル化するため、工業的に実施することは困難である。また、特開2000-290879号公報で示されている方法においてもエマルジョン液安定性は十分でなく、特に夏場には、エマルジョン液が増粘あるいはゲル化を起こし、円滑に人工皮革を製造することができない。

【0004】

一方、液安定性と感熱ゲル化性を両立したエマルジョンを得る方法として、特定の官能基を有するアクリル樹脂エマルジョンにオルガノポリシロキサン系感熱ゲル化剤またはノニオン界面活性剤系感熱ゲル化剤を添加する方法が提案されている（特開平6-256617号公報、特開平6-329867号公報、特開平7-90154号公報）。しかしながら、これらの方法では樹脂の構造が極めて狭い範囲に限定されており、皮革様シートの製造に用いる含浸樹脂としては好ましくなく、皮革様シートの製造に特に好ましい樹脂であるウレタン樹脂やウレタンーアクリル複合樹脂に感熱ゲル化性を付与する方法については何ら述べられていない。さらに該方法では、好ましい感熱ゲル化剤としてオルガノポリシロキサンおよびアルキルフェノール-ホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物を挙げているが、前者は非常に高価であり製品コストに大きく影響することから工業的に不利であり、また、後者は原料に環境ホルモンであるアルキルフェノール

を用いていることから使用は好ましくない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、纖維質基材に樹脂水性分散液を付与して皮革様シートを製造する方法において、柔軟性、充実感、物性などに優れた皮革様シートの工業的に有利な製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく本発明者らは銳意研究を重ねた結果、纖維質基材に付与する樹脂水性分散液として、特定の成分を含有する感熱ゲル化性の樹脂水性分散液を用いることにより、上記目的を達成できることを見出した。

【0007】

すなわち本発明は、皮革様シートの製造方法に関するものである。つまり、本発明は、纖維質基材に感熱ゲル化性を有する樹脂水性分散液を含浸した後、熱処理によるゲル化および乾燥を行って皮革様シートを製造する方法において、該樹脂水性分散液を70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が10分以内であり、且つ40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が50%以下であることを特徴とする皮革様シートの製造方法である。

【0008】

【発明の実態の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられる纖維質基材としては、適度の厚みと充実感を有し、かつ柔軟な風合いを有するものでよく、従来より皮革様シートの製造に使用されている各種の纖維質基材を使用することができ、特に不織布が天然皮革調の風合いや物性が得られることから好ましい。これらの纖維質基材を構成する纖維は、通常の天然纖維、半合成纖維、合成纖維のいずれであってもよいが、好ましくは極細合成纖維または極細化可能な合成纖維（極細纖維形成性纖維）である。なかでも、複数の高分子物質からなり、纖維横断面において複数の高分子物質が積層状または海島状の断面形状を有している多成分系纖維が好ましい。積層状の多成分系纖

維は、積層部分を剥離させることにより、また積層されている一成分高分子物質を除去することにより、また海島状の多成分系纖維の場合には、海成分高分子物質を除去することにより、いずれも極細纖維が得られる。

【0009】

纖維質基材を構成する高分子物質としては、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン912（ノナメチレンジアミンおよび／または2-メチル-1,8-オクタンジアミンとドデカン二酸からなるナイロン）、ナイロン6/12（カプロラクタムとラウロラクタムの共重合体）、ナイロン6T（ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなるナイロン）、ナイロン9T（ノナメチレンジアミンおよび／または2-メチル-1,8-オクタンジアミンとテレフタル酸からなるナイロン）、ポリアミドブロック共重合体（ポリアミドエラストマー）などのポリアミド類；ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエステルブロック共重合体（ポリエステルエラストマー）などのポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、エチレン- α -オレフィン共重合体などのポリオレフィン類；ポリスチレン、ポリスチレン系ブロック共重合体（ポリスチレン系エラストマー）などで代表されるポリスチレン系重合体類；ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリメタクリル酸エステル、ポリウレタンエラストマーなどを挙げることができ、用途、要求性能に応じて任意に選ぶことができる。

【0010】

本発明では、前記した纖維質基材に感熱ゲル化性を有する樹脂水性分散液を含浸した後、熱処理によるゲル化および乾燥を行って皮革様シートを製造する。なお、感熱ゲル化性とは、液を加熱すると流動性を失ってゲル化し、室温に冷却してもゲル化したままである性質を意味する。

纖維質基材に樹脂水性分散液を含浸する方法は、纖維質基材中に樹脂水性分散液を均一に含浸させうる方法であればいずれの方法を用いてもよく、一般的には

、樹脂水性分散液中に纖維質基材を浸漬する方法が好ましく採用される。さらに、纖維質基材にエマルジョンを含浸した後、プレスロールやドクターナイフなどを用いてエマルジョンの含浸量を適量なものに調整することができる。

次に、加熱処理による樹脂水性分散液のゲル化を行う。加熱の方法としては、

(1) 樹脂水性分散液を含浸した纖維質基材を70～100℃の熱水浴中に浸漬する方法、(2) 樹脂水性分散液を含浸した纖維質基材に100～180℃の加熱水蒸気を吹き付ける方法、(3) 樹脂水性分散液を含浸した纖維質基材を70～180℃の乾燥装置中にそのまま導入する方法などを挙げることができる。そのうちでも、上記(1)または(2)のゲル化方法が、より柔軟な風合いを有する皮革様シートが得られる点から好ましく採用される。上記(1)または(2)のゲル化方法を用いた場合には、続いて加熱乾燥または風乾を行って、皮革様シート中に含まれる水分を除去する。

なお、纖維質基材を構成する纖維が極細纖維形成性纖維である場合には、樹脂水性分散液の含浸前または含浸・ゲル化・乾燥後に該纖維を前記した方法で極細纖維化することができる。

さらに、必要に応じて、染色をしたり、表面に立毛や樹脂層を形成させたりなど、公知の処理を行うことができる。

【0011】

樹脂水性分散液の付与量としては、纖維質基材の質量100部に対して、樹脂固体分が10～200質量部が好ましく、20～150質量部がより好ましく、30～120質量部がさらに好ましい。含浸樹脂が10質量部未満では得られる皮革様シートの充実感が不十分な傾向であり、200質量部を超えると得られる皮革様シートの柔軟性が損なわれやすい。

【0012】

本発明に用いる樹脂水性分散液は、70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が10分以内であり、且つ40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が50%以下であることが必要である。70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間とは、密閉したガラス製サンプル管(内径:3cm, 高さ6cmの円筒形状)中に水性分散液を30g入れ、70℃の熱水浴中に浸漬して静置した際の、熱

水中に浸漬してから液全体がゲル化して流動性を失うまでの時間である。70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が10分を超える場合には、感熱ゲル化性が低過ぎるため、樹脂水性分散液の乾燥過程で樹脂が纖維質基材中で移動し、纖維を強く拘束した構造形態をとり、それによってシートの柔軟性が失われて硬い風合いになる。たとえ、70℃より十分に高い温度で感熱ゲル化を行って皮革様シートを製造する場合であっても、基材の昇温途中で感熱ゲル化と水分の蒸発が同時に進行し、基材が所定の温度に達するまでに時間を要するため、70℃での感熱ゲル化性が低い場合には風合いや物性の良好な皮革様シートを得ることができない。さらに、熱水浴中で感熱ゲル化を行う場合には熱水浴中に樹脂水性分散液が流出して熱水浴が汚染される問題も発生する。70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が9分以内であることが好ましく、8分以内であることがより好ましく、7分以内であることがさらに好ましい。なお、加熱によるゲル化は不可逆的である必要があり、冷却により再び流動性を回復する可逆的増粘型の場合は、感熱ゲル化後に乾燥を行う際、感熱ゲル化から乾燥までの間に再びエマルジョンが液状化し、乾燥時に樹脂が纖維質基材中で移動して纖維を強く拘束した構造形態をとりやすく、シートの柔軟性が失われて硬い風合いとなる。

【0013】

40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率とは、密閉した容器中に水性分散液を入れ、40℃の恒温槽中に2週間静置した後で室温に冷却した際の粘度の上昇率であり、下式により求められる。

$$\text{粘度上昇率} (\%) = (\text{静置後の粘度} - \text{静置前の粘度}) / \text{静置前の粘度} \times 100$$

40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が50%を超える場合には、夏場など温度が上がった時に、樹脂水性分散液の増粘により纖維質基材中への含浸量が変動したり、あるいは樹脂水性分散液中に凝集塊が生成したり、ひどい場合には液全体がゲル化したりするなどの問題が起こり、安定に皮革様シートを製造することができない。従って40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が50%以下である必要があり、40%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。

【0014】

本発明で用いる感熱ゲル化性を有する樹脂水性分散液としては、主剤樹脂（a）、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体（b）、界面活性剤（c）および必要に応じて無機金属塩（d）から主としてなることが好ましい。

樹脂水性分散液が、主剤樹脂（a）を20～60質量%の割合で含有していることが、充実感に優れた皮革様シートを得るのに十分な量の樹脂を一度の含浸で纖維質基材に付与することができることから好ましい。主剤樹脂濃度が20質量%未満である場合には、纖維質基材中への樹脂水性分散液の吸収量に限界があるため、樹脂付与量が不十分になりやすく、また、樹脂付与量を増やすために含浸後、感熱ゲル化、乾燥する操作を何度も行うとコストアップになり好ましくない。一方、主剤樹脂濃度が60質量%を超える樹脂水性分散液は製造が困難である。主剤樹脂濃度が25～55質量%であることがより好ましく、主剤樹脂濃度が30～50質量%であることがさらに好ましい。

また、樹脂水性分散液が、重合体（b）を0.5～1.0質量%の割合で含有していることが、感熱ゲル化性と液安定性を両立するために好ましく、重合体（b）を0.6～8質量%の割合で含有していることがより好ましく、0.7～6質量%の割合で含有していることがさらに好ましい。

さらに、樹脂水性分散液が、界面活性剤（c）を0.5～5質量%の割合で含有していることが液安定性や感熱ゲル化性が特に良好であるため好ましく、0.6～4質量%であることがより好ましく、0.7～3質量%であることがさらに好ましい。

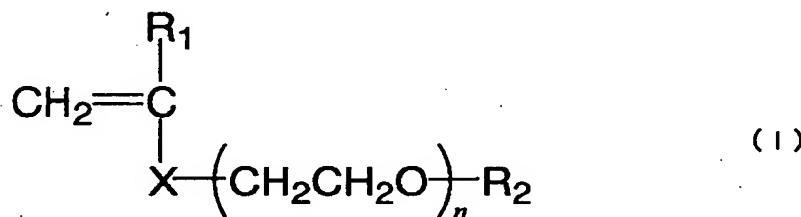
そして、樹脂水性分散液中の無機金属塩（d）の含有量は、2質量%以下であることが液安定性の点から好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。

【0015】

側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体（b）としては、下記一般式（I）で示される構造のエチレン性不飽和モノマー60～100質量%とその他のエチレン性不飽和モノマー0～40質量%を重合して得られた重合体を用いることが、感熱ゲル化性と液安定性をより両立しやすいことから好ましい。一般式（I）

) で示されるエチレン性不飽和モノマーが 60 質量%未満の場合には、感熱ゲル化性が低下する傾向がある。重合体 (b) が、一般式 (I) で示される構造のエチレン性不飽和モノマー 70 ~ 100 質量% とその他のエチレン性不飽和モノマー 0 ~ 30 質量% を重合して得られた重合体であることがより好ましい。

【化2】



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は水素原子または炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、 アリール基、 アルキルアリール基から選ばれる基を表し、 X は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ から選ばれる基を表し、 n は 2 ~ 7 の整数を表す。)

【0016】

一般式 (I) で示される構造のエチレン性不飽和モノマーとしては、 R_2 が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることが樹脂水性分散液の液安定性が良好となりやすいことから好ましく、 X が $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ であることがモノマーの入手および重合が容易であることから好ましく、 n が 2 ~ 6 の整数であることが樹脂水性分散液の感熱ゲル化性が良好となりやすいことから好ましい。このようなモノマーの例としては、 メトキシジエチレングリコールノモメタアクリレート (新中村化学工業株式会社製「NKエステルM-20G」など)、 メトキシテトラエチレングリコールモノメタアクリレート (新中村化学工業株式会社製「NKエステルM-40G」など)、 エトキシジエチレングリコールモノアクリレート (共栄社化学株式会社製「ライトアクリレートEC-A」など)、 メトキシトリエチレングリコールモノアクリレート (共栄社化学株式会社製「ライトアクリレートMTG-A」など) などが挙げられ、 これらの 1 種または 2 種以上を用いることができる。

また、一般式（I）で示される構造のエチレン性不飽和モノマーと共に重合しうるその他のエチレン性不飽和モノマーとしては、従来用いられている公知のエチレン性不飽和モノマーを用いることができる。例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸誘導体；スチレン、 α メチルスチレン、p-メチルスチレンなどのスチレン誘導体；（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミドなどのアクリルアミド類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびそれらの誘導体；ビニルピロリドンなどの複素環式ビニル化合物；塩化ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ビニルケトン、酢酸ビニルなどのビニル化合物；エチレン、プロピレンなどの α オレフィン；エチレン性不飽和基を有する界面活性剤（例えば、第一工業製薬株式会社製「アクアロンKH-05」「アクアロンKH-10」、旭電化工業株式会社製「アデカリアソープPP-70」、三洋化成工業株式会社製「エレミノールJS-2」など）；nが1または8以上の整数である一般式（I）で示される構造のエチレン性不飽和モノマーなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルや、エチレン性不飽和基を有する界面活性剤、nが8以上の整数である一般式（I）で示される構造、例えば、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレン単位8以上）で代表されるのエチレン性不飽和モノマーを用いるのが重合体（b）を共重合したときの熱安定性および感熱ゲル化性を維持しやすい点から好ましい。なお、上記した単官能エチレン性不飽和モノマーとともに、重合体（b）が曇点以下で水溶性である範囲内で、少量の2官能以上の多官能エチレン性不飽和モノマーを併用してもよい。

さらに、重合体（b）の分子量を調整するためにオクタンチオール、チオグリ

セロール、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、 α -メチルスチレンダイマーなどの連鎖移動剤を併用しても良い。重合体(b)の数平均分子量は5000~10万であることが、感熱ゲル化性が良好で、且つ樹脂水性分散液の液粘度への影響が小さいことから好ましい。

【0017】

重合体(b)の製造方法としては公知の製造方法を用いることができ、例えば、ラジカル重合開始剤を用いた、重合体(b)の曇点以上の温度での乳化重合や懸濁重合、有機溶剤中または重合体(b)の曇点以下の温度の水溶液中での溶液重合、塊状重合などの他、イオン重合開始剤によるカチオン重合、アニオン重合なども行うことができる。この中でも、ラジカル重合開始剤を用いる方法が、重合が容易であることから特に好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、公知のものを用いることができ、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシドなどの油溶性過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酇酸ジメチルなどの油溶性アゾ化合物；過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性過酸化物；アゾビスシアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)二塩酸塩などの水溶性アゾ化合物などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。また、上記の重合開始剤とともに、還元剤および必要に応じてキレート化剤を併用したレドックス開始剤系を用いてもよい。

【0018】

重合体(b)は、その10%水溶液の曇点が10~60℃であることが、樹脂水性分散液の70℃での感熱ゲル化性と40℃での液安定性を両立しやすいことから好ましく、15~55℃であることがより好ましく、20~50℃であることがさらに好ましい。

【0019】

本発明においては、界面活性剤(c)がHLB値が12~18のノニオン性界面活性剤(c1)30~100質量%およびその他の界面活性剤(c2)0~7

0質量%から構成されていることが、樹脂水性分散液の液安定性や感熱ゲル化性の点から好ましく、(c1)が50~90質量%、(c2)が10~50質量%であることがより好ましい。界面活性剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレン-ポリシロキサンブロック共重合体などのノニオン性界面活性剤；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム（例えば、日光ケミカルズ株式会社製「ECT-3NEX」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルфон酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルфон酸ナトリウム、ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤；公知の浸透剤および消泡剤などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。なお、ノニオン性界面活性剤のHLB値は、藤本武彦著「全訂版新・界面活性剤入門」（三洋化成工業株式会社刊）の128~131ページに従って計算することができる他、界面活性剤メーカーのカタログ等にも記載されている。

HLB値が12~18のノニオン性界面活性剤を例示すると、花王株式会社製「エマルゲン108（HLB=12.1）」「エマルゲン109P（HLB=13.6）」「エマルゲン120（HLB=15.3）」「エマルゲン147（HLB=16.3）」「エマルゲン320P（HLB=13.9）」「レオドールTW-L120（HLB=16.7）」「レオドールTW-S120（HLB=14.9）」「エマノーン1112（HLB=13.7）」「エマノーン3115（HLB=13.4）」、三洋化成工業株式会社製「ナロアクティーN-85（HLB=12.6）」「ナロアクティーN-100（HLB=13.3）」「ナロアクティーN-140（HLB=14.7）」「ナロアクティーN-200

(H L B = 16.0)」「ナロアクティ-N-400 (H L B = 17.8)」などが挙げられる (H L B 値はいずれもメーカー カタログ値)。

【0020】

さらに、本発明で用いる樹脂水性分散液は無機金属塩 (d) を含有していてもよい。用いることができる無機金属塩としては、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属の塩や、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、塩化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0021】

本発明の樹脂水性分散液を構成する主剤樹脂 (a) としては、公知のものを用いることができるが、風合いや物性の良好な皮革様シートを得る点から、ウレタン樹脂 (a1) および/またはウレタンーアクリル複合樹脂 (a2) であることが特に好ましく、ウレタンーアクリル複合樹脂 (a2) であることがより好ましい。

【0022】

主剤樹脂 (a) として用いられるウレタン樹脂 (a1) としては、公知のウレタン樹脂を用いることができ、例えば、高分子ポリオール、有機ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤を主原料として用いて得られたウレタン樹脂を用いることができる。

高分子ポリオールとしては公知の高分子ポリオールのいずれも使用することができ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(メチルテトラメチレングリコール)などのポリエーテルポリオール；ポリブチレンアジペートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン アジペート)ジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレンセバケート)ジオール、ポリカプロラクトンジオールなどのポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン カーボネート)ジオールなどのポリカーボネートポリオール；ポリエステルカーボネートポリオールなどを挙げることができ、これらのうち1種

または2種以上を用いることができる。

【0023】

本発明に用いられる有機ポリイソシアネートとしては、通常のウレタン樹脂の製造に従来から用いられている有機ポリイソシアネートのいずれもが使用でき、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0024】

本発明で用いられる鎖伸長剤成分としては、通常のウレタン樹脂の製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用できるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量300以下の低分子化合物を用いるのが好ましい。例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；ジエチレントリアミン等のトリアミン類；トリエチレンテトラミン等のテトラミン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオールなどのジオール類；トリメチロールプロパン等のトリオール類；ペンタエリスリトール等のペンタオール類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。また、鎖伸長反応時に、鎖伸長剤とともに、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなどのモノアミン類；4-アミノブタン酸、6-アミノヘキサン酸などのカルボキシル基含有モノアミン化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのモノオール類を併用してもよい。

【0025】

さらに、ウレタン樹脂の原料として、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)吉草酸などのカルボキシル基含有ジオールを併用し、ウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入してもよい。

【0026】

ウレタン樹脂(a1)の水性分散液を製造する方法としては、前記したウレタン樹脂を水中に乳化分散するものであればよく、製造方法としては従来公知の方法を用いることができ特に制限されない。例えば、(1)高分子ポリオールと有機ポリイソシアネートから得られた疎水性の末端イソシアネートプレポリマーを、乳化剤の存在下で高い機械的剪断力により水中に乳化分散させると同時に／または乳化分散させた後に、ポリアミン等の鎖伸長剤により高分子量化させる方法や、(2)カルボキシル基などを導入した親水性の末端イソシアネートプレポリマーを水中に自己乳化させると同時に／または自己乳化させた後にポリアミン等の鎖伸長剤により高分子量化させる方法などを用いることができる。

この際に用いられる乳化剤としては、樹脂水性分散液が含有しうる界面活性剤(c)として先に例示したものを使用することができる。

また、乳化分散をしやすくするために、末端イソシアネートプレポリマーをアセトン、2-ブタノン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒で希釈しても良い。さらに、鎖伸長剤の一部または全部をウレタン樹脂の乳化前に反応させておいてもよい。

【0027】

主剤樹脂(a)として用いられるウレタンーアクリル複合樹脂(a2)とは、ウレタン樹脂水性分散液の存在下で(メタ)アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーを乳化重合して得られた樹脂である。この際の重合条件は特に制限されず、従来既知のエチレン性不飽和モノマーの乳化重合と同様にして行うことができるが、一般に0～90℃の温度で、不活性ガス雰囲気下に乳化重合を行うことが、重合安定性などの点から好ましい。この際に用いるウレタン樹脂水性分散液としては、上記したウレタン樹脂(a1)の水性分散液と同様のものを使用することができる。その際に、2-ブタノン等の有機溶剤の代わりに(

メタ) アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーでポリウレタンプレポリマーを希釈してウレタン樹脂水性分散液を製造しても良い。また、エチレン性不飽和基を含有するウレタン樹脂を用いると、複合樹脂中のウレタン樹脂とアクリル樹脂との粗大相分離が起こりにくくなり、皮革様シートの物性が一層良好になることから好ましい。ウレタン樹脂中へのエチレン性不飽和基の導入は、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アリルアルコール、エチレングリコールジグリシジルエーテルと(メタ) アクリル酸の1:2付加物、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルと(メタ) アクリル酸の1:2付加物などの水酸基含有エチレン性不飽和モノマーをウレタン樹脂原料として用いることにより達成される。

【0028】

一方、ウレタン樹脂水性分散液の存在下で乳化重合する(メタ) アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーとしては、重合体(b)の製造原料として先に例示したものを使用することができ、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分として用いることが特に好ましい。さらに、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン、アリル(メタ) アクリレートなどの多官能性エチレン性不飽和モノマーを少量共重合し、樹脂を架橋構造とすることが好ましい。

また、この際に用いる重合開始剤としては、重合体(b)の製造時に用いるラジカル重合開始剤として先に例示したものを使用することができる。

ウレタン-アクリル複合樹脂(a2)の原料として用いるウレタン樹脂とエチレン性不飽和モノマーの質量比は90:10~10:90であることが好ましく、70:30~15:85であることがより好ましく、50:50~20:80であることがさらに好ましい。

【0029】

本発明においては、樹脂水性分散液を構成する主剤樹脂(a)が、樹脂骨格中

にカルボキシル基を樹脂100gあたり、1~10mmol含有していることが、感熱ゲル化性と液安定性がより良好であることから好ましい。1mmol未満の場合には、液安定性が低下する傾向がある。10mmolを超える場合には、感熱ゲル化性が低下する傾向がある。そして、樹脂骨格中のカルボキシル基が、樹脂100gあたり1.5~9mmolであることがより好ましく、樹脂100gあたり2~8mmolであることがさらに好ましい。なお、カルボキシル基は中和して塩の状態となっていても良い。

【0030】

本発明に用いられる樹脂水性分散液は、さらに主剤樹脂(a)用の架橋剤を含有していても良い。用いることができる架橋剤としては、主剤樹脂の官能基と反応し得る官能基を分子内に2個以上含有する水溶性または水分散性の化合物である。主剤樹脂の官能基と、架橋剤の官能基の組み合わせとしては、カルボキシル基とオキサゾリン基、カルボキシル基とカルボジイミド基、カルボキシル基とエポキシ基、カルボキシル基とシクロカーボネート基、カルボキシル基とアジリジン基、カルボニル基とヒドラジド基などの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、樹脂水性分散液のポットライフ性が優れ、樹脂水性分散液の製造が容易であり、しかも得られる皮革様シートの風合い・物性が優れることから、カルボキシル基を有する主剤樹脂と、オキサゾリン基またはカルボジイミド基を有する架橋剤の組み合わせが好ましい。オキサゾリン基を有する架橋剤としては、例えば日本触媒株式会社製「エポクロスK-2010E」、「エポクロスK-2020E」、「エポクロスWS-500」などを挙げることができ、カルボジイミド基を有する架橋剤としては、例えば日清紡績株式会社製「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」、「カルボジライトV-02」などを挙げることができる。架橋剤の付与量としては、主剤樹脂に対して、架橋剤の有効成分が20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

【0031】

さらに、本発明に用いられる樹脂水性分散液は、得られる皮革様シートの性質を損なわない限り、さらに、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、防黴

剤、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子化合物、染料、顔料などを適宜含有していてもよい。

【0032】

本発明により得られる皮革様シートは、柔軟性に富み、同時に充実感を有し、天然皮革に近似した良好な風合いを有しており、衣料用はもとより、服飾品、インテリア用、靴、カーシート、鞄、袋物、各種手袋、グローブ等のスポーツ用品などに好適である。

【0033】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例において、70°C密閉条件下で静置した際のゲル化時間、40°C密閉条件下で2週間静置した際の粘度上昇率、水溶液の曇点、皮革様シートの風合いおよび引裂強力は以下の方法により評価した。

【0034】

[70°C密閉条件下で静置した際のゲル化時間]

密閉したガラス製サンプル管（内径：3cm、高さ6cmの円筒形状）中に水性分散液を30g入れた後、70°Cの熱水浴中に浸漬して静置し、熱水中に浸漬してから液全体がゲル化して流動性を失うまでの時間を1分単位で測定した。

【0035】

[40°C密閉条件下で2週間静置した際の粘度上昇率]

密閉した容器中に水性分散液を入れた後、40°Cの恒温槽中に2週間静置し、40°C静置前後の粘度をJIS-K6828に従って測定し、下記式より求めた。

$$\text{粘度上昇率（%）} = \frac{(\text{静置後の粘度} - \text{静置前の粘度})}{\text{静置前の粘度}} \times 100$$

【0036】

[水溶液の曇点]

密閉したガラス製サンプル管（内径：3cm、高さ6cmの円筒形状）中に1

0%濃度の水溶液を30g入れた後、10°Cから1°C/分の速度で昇温し、水溶液が完全に白濁する点を曇点とした。

【0037】

【皮革様シートの風合い】

皮革様シートを手で触って、天然皮革様の非常に優れた風合いを有する場合を「◎」と判定し、わずかに柔軟性および/または充実感が劣るが天然皮革に近い良好な風合いを有するものを「○」と判定し、天然皮革に比べて硬くて柔軟性が不足している場合および/または充実感が不足していて天然皮革様の風合いを有していない場合を「×」と判定した。

【0038】

【皮革様シートの引裂強力】

幅4cmの試験片の中央に5cmの切れ目を入れて、引張試験機を用いて引張速度10cm/分で伸張して引き裂いたときの最大荷重を測定し、縦方向と横方向の平均値を求めて引裂強力(N)とした。

【0039】

下記の参考例、実施例および比較例中で用いられる化合物の略号を表1に示す

【0040】

【表1】

略号	化合物
P E T	ポリエチレンテレフタート (ガラス転移温度: 78°C)
アルカリ可溶性P E T	樹脂全量の4重量%のポリエチレングリコール、およびジカルボン酸成分の5モル%のスルホイソフタル酸ナトリウムが共重合されたポリエチレンテレフタート
I P A溶性P E T	ジカルボン酸成分の10モル%がイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタート (ガラス転移温度: 68°C)
エチレン共重合P V A	エチレンを8モル%共重合したポリビニルアルコール
D E G M A	メトキシジエチレングリコールモノメタクリレート (オキシエチレン単位数: 2)
T E G M A	メトキシテトラエチレングリコールモノメタクリレート (オキシエチレン単位数: 4)
PEG (9) M A	メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (オキシエチレン単位数: 9)
M M A	メタクリル酸メチル
B A	アクリル酸ヘプチル
H D D A	ヘキサンジオールジアクリレート
A L M A	アリルメタクリレート
K P S	過硫酸カリウム
V - 6 0 1	2, 2'-アソビスイソ酪酸ジメチル
E C T	日光ケミカルズ株式会社製アニオン性界面活性剤「E C T - 3 N E X」
E M 1 0 9 P	花王株式会社製ノニオン性界面活性剤「エマルゲン109P」(HLB値が13.6)
E M 1 2 0	花王株式会社製ノニオン性界面活性剤「エマルゲン120」(HLB値が15.3)
E M 1 4 7	花王株式会社製ノニオン性界面活性剤「エマルゲン147」(HLB値が16.3)

【0041】

《纖維質基材の製造》

[参考例1]

PETおよびナイロン6をそれぞれ別々の押出機で溶融押出し、PET／ナイロン6の質量比が70／30となるようにそれぞれギアポンプで計量した後、紡糸パック内に供給し、口金温度290℃で吐出し、速度500m／分で巻き取り、次いで延伸し、単糸纖度3.0デニールのPETとナイロン6が交互に積層した多層分割性纖維を得た。得られた分割纖維の切断面は、PET（6層部分）とナイロン6（5層部分）とが11層に交互に配列していた。延伸後、機械捲縮を付与し、その後51mmにカットし、ステープル纖維を得た。得られたステープル纖維より、カード、クロスラッパーを経てウエップを作製した。次にパンチ数1600パンチ／cm²のニードルパンチを行い纖維絡合不織布とした。続いて、90℃の熱水が入った浴槽に、この纖維絡合不織布を浸し、不織布を収縮させた。収縮率〔（（収縮前の不織布の長さ－収縮後の不織布の長さ）／収縮前の不織布の長さ）×100〕はタテ方向に16%，ヨコ方向に17%であった。収縮した不織布を乾燥した後、160℃で加圧処理して、見掛け密度0.23g／cm³の積層状の断面形状を有する極細纖維形成性纖維からなる纖維質基材を得た（以後、不織布（A）と呼ぶ）。

【0042】

[参考例2]

ナイロン6を島成分とし、アルカリ可溶性PETを海成分とし、ナイロン6とアルカリ可溶性PETをそれぞれ別々の押出機で溶融押出し、ナイロン6／アルカリ可溶性PETの質量比が60／40となるようにギアポンプで計量した後、紡糸パック内に供給し、紡糸口金部で纖維形状を規定して、口金温度270℃で吐出し、速度500m／分で巻き取った。紡糸後、延伸し、単糸纖度3.0デニールの海島断面構造を有する多成分系纖維が得られた。得られた纖維を切断した切断面は、島数が25本である海島状であった。延伸後、機械捲縮を付与し、その後51mmにカットし、ステープル纖維を得た。得られたステープル纖維より、カード、クロスラッパーを経てウエップを作製した。次にパンチ数1200パ

ンチ/ cm^2 のニードルパンチを行い纖維絡合不織布とした。続いて、90℃の熱水が入った浴槽に、この纖維絡合不織布を浸し、不織布を収縮させた。収縮率 [((収縮前の不織布の長さ - 収縮後の不織布の長さ) / 収縮前の不織布の長さ) × 100] はタテ方向に 10%，ヨコ方向に 11% であった。収縮した不織布を乾燥した後、160℃で加圧処理して、見掛け密度 0.29 g/ cm^3 の海島状の断面形状を有する極細纖維形成性纖維からなる纖維質基材を得た（以後、不織布（B）と呼ぶ）。

【0043】

[参考例3]

I P A 変性 P E T を島成分とし、エチレン共重合 P V A を海成分とし、I P A 変性 P E T とエチレン共重合 P V A をそれぞれ別々の押出機で溶融押出し、I P A 変性 P E T とエチレン共重合 P V A の質量比が 60/40 となるようにギアポンプで計量した後、紡糸パック内に供給し、紡糸口金部で纖維形状を規定して、口金温度 260℃で吐出し、速度 500 m/分で巻き取った。紡糸後、延伸し、単糸纖度 3.0 デシテックスの海島纖維が得られた。得られた海島纖維を切断した切断面は、島数が 25 本である海島状であった。延伸後、機械捲縮を付与し、その後 51 mm にカットし、ステープル纖維を得た。得られたステープル纖維より、カード、クロスラッパーを経てウエップを作製した。次にパンチ数 1200 パンチ/ cm^2 のニードルパンチを行い纖維絡合不織布とした。続いて、90℃の熱水が入った浴槽に、この纖維絡合不織布を浸し、不織布を収縮させた。収縮率 [((収縮前の不織布の長さ - 収縮後の不織布の長さ) / 収縮前の不織布の長さ) × 100] はタテ方向に 18%，ヨコ方向に 17% であった。収縮した不織布を乾燥した後、180℃で加圧処理して、見掛け密度 0.27 g/ cm^3 の海島状の断面形状を有する極細纖維形成性纖維からなる纖維質基材を得た（以後、不織布（C）と呼ぶ）。

【0044】

[参考例4]

P E T 纖維（単纖維纖度 2 デシテックス、纖維長 51 mm）を用いて、カード、クロスラッパーを経てウエップを作製した。次にパンチ数 700 パンチ/ cm^2

²のニードルパンチを行い纖維絡合不織布とした。続いて、70℃の熱水が入った浴槽に、この纖維絡合不織布を浸し、不織布を収縮させた。収縮率〔((収縮前の不織布の長さ-収縮後の不織布の長さ)/収縮前の不織布の長さ)×100〕はタテ方向に25%，ヨコ方向に23%であった。収縮した不織布を乾燥した後、160℃で加圧処理して、見掛け密度0.28g/cm³の纖維質基材を得た（以後、不織布（D）と呼ぶ）。

【0045】

《重合体（b）の製造》

[参考例5]

冷却管付きフラスコに、蒸留水480gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。DEGMA 81.9g、TEGMA 37.8g、BA 6.30gおよびn-オクタンチオール1.26gを添加して20分攪拌後、KPS 0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、80℃に30分保持した。次いで、KPS 0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、その5分後から、DEGMA 54.6g、TEGMA 25.2gおよびBA 4.20gの混合液を、滴下ロートからフラスコ内に180分間かけて滴下した。滴下終了後、KPS 0.04gおよび蒸留水1.3gからなる水溶液を添加し、80℃に180分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b①と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は35℃であった。

【0046】

[参考例6]

冷却管付きフラスコに、蒸留水481gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。DEGMA 94.5gおよびアクアロンKH-05（第一工業製薬株式会社製のエチレン性不飽和基を有する界面活性剤）31.5gを添加して20分攪拌後、KPS 0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、80℃に30分保持した。次いで、KPS 0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、その5分後から、DEGMA 63.0gおよびアクアロンKH-05 21.0gの混合液を、滴下ロートからフラスコ内に1

80分間かけて滴下した。滴下終了後、KPS0.04gおよび蒸留水1.3gからなる水溶液を添加し、80℃に180分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b②と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は24℃であった。

【0047】

[参考例7]

冷却管付きフラスコに、蒸留水480gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。DEGMA107.1g、PEG(9)MA18.9gおよびn-オクタンチオール1.26gを添加して20分攪拌後、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、80℃に30分保持した。次いで、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、その5分後から、DEGMA71.4gおよびPEG(9)MA12.6gからなる混合液を、滴下ロートからフラスコ内に180分間かけて滴下した。滴下終了後、KPS0.04gおよび蒸留水1.3gからなる水溶液を添加し、80℃に180分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b③と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は36℃であった。

【0048】

[参考例8]

冷却管付きフラスコに、蒸留水480gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。TEGMA94.5g、MMA31.5gおよびn-オクタンチオール1.26gを添加して20分攪拌後、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、80℃に30分保持した。次いで、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、その5分後から、TEGMA63.0gおよびMMA21.0gの混合液を、滴下ロートからフラスコ内に180分間かけて滴下した。滴下終了後、KPS0.04gおよび蒸留水1.3gからなる水溶液を添加し、80℃に180分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b④と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は44℃であった。

【0049】

[参考例9]

冷却管付きフラスコに、2-ブタノン360gを秤取し、70℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。TEGMA 72.0g、DEGMA 72.0gおよび1-チオグリセロール1.20gを添加して20分攪拌後、V-601 0.36gおよび2-ブタノン18gからなる溶液を添加し、さらに、その5分後から、TEGMA 48.0gおよびDEGMA 48.0gからなる混合液を、滴下ロートからフラスコ内に240分間かけて滴下し、滴下終了後70℃に240分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b⑤と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は43℃であった。

【0050】

[参考例10]

冷却管付きフラスコに、2-ブタノン360gを秤取し、70℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。DEGMA 43.2g、PEG (9) MA 100 8gおよび1-チオグリセロール1.20gを添加して20分攪拌後、V-601 0.36gおよび2-ブタノン18gからなる溶液を添加し、さらに、その5分後から、DEGMA 28.8gおよびPEG (9) MA 67.2gからなる混合液を、滴下ロートからフラスコ内に240分間かけて滴下し、滴下終了後70℃に240分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b⑥と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は75℃であった。

【0051】

《ウレタン樹脂(a1)の水性分散液の製造》

[参考例11]

フラスコに、数平均分子量が2000のポリテトラメチレングリコール200g、数平均分子量が2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオール100g、2,2-ジメチロールブタン酸3.71g、2,4-トリレンジイソシアネート55.4gを秤取し、乾燥窒素雰囲気下、90℃で2時間攪拌して系中の水

酸基を定量的に反応させ、イソシアネート基末端のプレポリマーを得た。これに2-ブタノン186gを加えて均一に攪拌した後、40℃にフラスコ内温度を下げ、トリエチルアミン2.5gを加えて10分間攪拌を行った。次いで、乳化剤（界面活性剤）として、EM120 11.4gおよびECT3.8gを蒸留水290gに溶解した水溶液を前記プレポリマーに加えホモミキサーで1分間攪拌して乳化した後、直ちにピペラジン・6水和物12.8gおよびジエチレントリアミン4.5gを蒸留水153gに溶解した水溶液を加えてホモミキサーで1分間攪拌し、鎖伸長反応を行った。その後、2-ブタノンをロータリーエバポレーターにより除去し、樹脂濃度45質量%のウレタン樹脂水性分散液（（a1）+界面活性剤（c）を含有）を得た。

【0052】

《ウレタンーアクリル複合樹脂（a2）の水性分散液の製造》

[参考例12]

（1）ウレタン樹脂水性分散液の合成

フラスコに、数平均分子量が2000のポリテトラメチレンゴール200g、数平均分子量が2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオール100g、2,2-ジメチロールブタン酸8.44g、2,4-トリレンジイソシアネート61.9gを秤取し、乾燥窒素雰囲気下、90℃で2時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、イソシアネート基末端のプレポリマーを得た。これに2-ブタノン193gを加えて均一に攪拌した後、40℃にフラスコ内温度を下げ、トリエチルアミン5.6gを加えて10分間攪拌を行った。次いで、乳化剤（界面活性剤）としてラウリル硫酸ナトリウム3.9gおよびECT3.9gを蒸留水424gに溶解した水溶液を前記プレポリマーに加えホモミキサーで1分間攪拌して乳化した後、直ちにピペラジン・6水和物13.3gおよびジエチレントリアミン4.7gを蒸留水281gに溶解した水溶液を加えてホモミキサーで1分間攪拌し、鎖伸長反応を行った。その後、2-ブタノンをロータリーエバポレーターにより除去し、樹脂濃度35質量%のウレタン樹脂水性分散液を得た。

（2）アクリル複合化

冷却管付きフラスコに、上記（1）で得られたウレタン樹脂の水性分散液51.4 g、硫酸第一鉄・7水和物0.008 g、ピロリン酸カリウム0.63 g、ロンガリット（ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートの2水塩）0.97 g、エチレンジアミン四酢酸・2ナトリウム塩0.021 gおよび蒸留水24.9 gを秤取し、40℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。次いで、BA 34.9. 2 g、HDDA 7. 2 g、ALMA 3. 6 gおよびECT 1. 08 gの混合液と、クメンヒドロパーオキシド0.65 g、ECT 0. 32 gおよび蒸留水13 gの乳化液を別々の滴下ロートからフラスコ内に270分かけて滴下し、さらに滴下終了後40℃に30分間保持した、その後、MMA 58. 8 g、HDDA 1. 2 gおよびECT 0. 18 gの混合液と、クメンヒドロパーオキシド0.12 g、ECT 0. 06 gおよび蒸留水2. 4 gの乳化液を別々の滴下ロートからフラスコ内に60分かけて滴下し、さらに滴下終了後40℃に60分間保持して重合を完了させ、樹脂固体分濃度50質量%のウレタンーアクリル複合樹脂水性分散液（（a2）+界面活性剤（c）を含有）を得た。

【0053】

【実施例1】

参考例5で製造した重合体b①3部を蒸留水7部に溶解した水溶液を参考例1で製造したウレタン樹脂（（a1）+界面活性剤（c）を含有）の水性分散液100部に添加し、ウレタン樹脂濃度が41質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は7分であり、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は9%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例1で得られた不織布（A）100部に対してウレタン樹脂が60部付与されるように含浸し、次いで圧力1.5 kg/cm²のスチームを全体に吹き付けて樹脂水性分散液を感熱ゲル化させ、さらに140℃の熱風乾燥機中で30分間乾燥した。その後、160℃に加熱したローラーで押圧することで表面を平滑にするとともに厚みを調整して厚さ約1mmの纖維質基体を得た。続いてサーチュラーレ液流染色機を用い、10 g/Lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液で、80℃で60分間処理することで、纖維質基体を構成する分割性纖維を分割し（極細纖維の平均纖度：0.32デシテックス）、更にサーチュラーレ液流染色機で水洗して

水酸化ナトリウムを除去後、乾燥を行い、見掛け密度が0.48の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方法で皮革様シートを製造し、見掛け密度が0.48の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

【0054】

【実施例2】

参考例5で製造した重合体b①2部および界面活性剤としてEM120 1部を蒸留水8部に溶解した水溶液を参考例12で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液((a2) + 界面活性剤(c)を含有)100部に添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が4.5質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は4分であり、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は4%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例2で得られた不織布(B)100部に対してウレタンーアクリル複合樹脂が40部付与されるように含浸し、次いで90℃の熱水浴中に浸漬して樹脂水性分散液を感熱ゲル化させ、さらに140℃の熱風乾燥機中で30分間乾燥した。その後、160℃に加熱したローラーで押圧することで表面を平滑にするとともに厚みを調整して厚さ約1mmの纖維質基体を得た。続いて、95℃の温度に調整された濃度40g/Lの水酸化ナトリウム水溶液に纖維質基体を浸漬、ローラでの圧搾を繰り返し、海島纖維の海成分であるアルカリ可溶性PETを分解除去し、纖維を極細化して(極細纖維の平均纖度:0.082デシテックス)、見掛け密度が0.43の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方法で皮革様シートを製造し、見掛け密度が0.44の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

【0055】

【実施例3】

参考例6で製造した重合体b②1.5部および界面活性剤としてEM109P 3部を蒸留水21部に溶解した水溶液を参考例12で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液((a2)+界面活性剤(c)を含有)100部に添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が40質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は7分であり、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は3%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例3で得られた不織布(C)100部に対してウレタンーアクリル複合樹脂が40部付与されるように含浸し、次いで140℃の熱風乾燥機中で40分間加熱してゲル化および乾燥を行った。その後、160℃に加熱したローラーで押圧することで表面を平滑にするとともに厚みを調整して厚さ約1mmの纖維質基体を得た。続いて、95℃熱水に纖維質基体を浸漬、ローラでの圧搾を繰り返し、海島断面多成分系纖維の海成分であるエチレン共重合PVAを溶解除去し、纖維を極細化して(極細纖維の平均纖度:0.087デシテックス)、見掛け密度が0.41の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方法で皮革様シートを製造し、見掛け密度が0.41の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

【0056】

[実施例4]

参考例7で製造した重合体b③3部および界面活性剤としてEM147 1部を蒸留水7部に溶解した水溶液を参考例12で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液((a2)+界面活性剤(c)を含有)100部に添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が45質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は5分であり、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は7%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例1で得られた不織布(A)100部に対して、ウレタンーアクリル複合樹脂が60部付与されるように含浸し、次いで90℃の熱水浴中に浸漬して樹脂水性分散液を感熱ゲル化させ、さらに140℃の熱風乾燥機中で30分間乾燥した。その後

、160℃に加熱したローラーで押圧することで表面を平滑にするとともに厚みを調整して厚さ約1mmの纖維質基体を得た。続いてサーキュラー液流染色機を用い、10g/Lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液で、80℃で60分間処理することで、纖維質基体を構成する分割性纖維を分割し（極細纖維の平均纖度：0.32デシテックス）、更にサーキュラー液流染色機で水洗して水酸化ナトリウムを除去後、乾燥を行い、見掛け密度が0.48の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方法で皮革様シートを製造し、見掛け密度が0.47の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

【0057】

【実施例5】

参考例8で製造した重合体b④4部および無機金属塩として硫酸ナトリウム0.1部を蒸留水7部に溶解した水溶液を参考例12で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液((a2)+界面活性剤(c)を含有)100部に添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が4.5質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は5分であり、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は9%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例2で得られた不織布(B)100部に対してウレタンーアクリル複合樹脂が40部付与されるように含浸し、次いで圧力1.5kg/cm²のスチームを全体に吹き付けて樹脂水性分散液を感熱ゲル化させ、さらに140℃の熱風乾燥機中で30分間乾燥した。その後、160℃に加熱したローラーで押圧することで表面を平滑にするとともに厚みを調整して厚さ約1mmの纖維質基体を得た。続いて、95℃の温度に調整された濃度40g/Lの水酸化ナトリウム水溶液に纖維質基体を浸漬、ローラでの圧搾を繰り返し、海島纖維の海成分であるアルカリ可溶性PETを分解除去し、纖維を極細化して（極細纖維の平均纖度：0.082デシテックス）、見掛け密度が0.43の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方

法で皮革様シートを製造し、見掛け密度が0.43の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

【0058】

[実施例6]

参考例9で製造した重合体b⑤5部および無機金属塩として塩化カルシウム0.2部を蒸留水13部に溶解した水溶液を参考例11で製造したウレタン樹脂の水性分散液((a1) +界面活性剤(c)を含有)100部に添加し、ウレタン樹脂濃度が38質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は6分であり、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は12%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例4で得られた不織布(D)100部に対してウレタン樹脂が70部付与されるように含浸し、次いで90℃の熱水浴中に浸漬して樹脂水性分散液を感熱ゲル化させ、さらに140℃の熱風乾燥機中で30分間乾燥して、見掛け密度が0.51の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方法で皮革様シートを製造し、見掛け密度が0.50の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

【0059】

[比較例1]

参考例12で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液((a2) +界面活性剤(c)を含有)100部に対し蒸留水11部を添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が45質量%の水性分散液を得た。この水性分散液は70℃静置条件下で感熱ゲル化性を示さず、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は1%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例1で得られた不織布(A)に対して実施例4と同様の方法で含浸・付与したところ、水性分散液が熱水槽中に大量に流出して浴槽を汚染した。得られた皮革様シートは見掛け密度が0.34であり、充実感のない布帛様のものであった。引裂強力は表2に示したように著しく劣っていた。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方

法で皮革様シートを製造したところ、同様に水性分散液が熱水槽中に大量に流出して浴槽を汚染した。得られた皮革様シートは見掛け密度が0.31であり、充実感のない布帛様のものであった。引裂強力は表2に示したように著しく劣っていた。

【0060】

[比較例2]

比較例1において、樹脂水性分散液を調液後すぐに不織布(A)に含浸した後、140℃の熱風乾燥機中で40分間加熱して乾燥を行うこと以外は比較例1と同様にして皮革様シートを製造し、見掛け密度が0.48の皮革様シートを得た。このシートは充実感が不足しており、引裂強力は表2に示したように劣っていた。

また、上記の水性樹脂分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方法で皮革様シートを製造し、見掛け密度が0.47の皮革様シートを得た。このシートは充実感が不足しており、引裂強力は表2に示したように劣っていた。

【0061】

[比較例3]

参考例5で得られた重合体b①0.3部を蒸留水11部に溶解した水溶液を参考例1.2で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液((a2)+界面活性剤(c)を含有)100部に添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が45質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は16分であり、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は3%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例1で得られた不織布(A)に対して実施例4と同様の方法で含浸・付与したところ、水性分散液が熱水槽中に流出して浴槽を汚染した。得られた皮革様シートは見掛け密度が0.42であり、充実感が不足しており、引裂強力は表2に示したように劣っていた。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方法で皮革様シートを製造し製造したところ、同様に水性分散液が熱水槽中に流出して浴槽を汚染した。得られた皮革様シートは見掛け密度が0.41であり、充実感が不足しており、引裂強力は表2に示したように劣っていた。

【0062】

[比較例4]

参考例10で製造した重合体b⑥2部および界面活性剤としてEM120 1部を蒸留水8部に溶解した水溶液を参考例12で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液((a2)+界面活性剤(c)を含有)100部に添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が4.5質量%の水性分散液を得た。この水性分散液は70℃静置条件下で感熱ゲル化性を示さず、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は2%であった。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例1で得られた不織布(A)に対して実施例4と同様の方法で含浸・付与したところ、水性分散液が熱水槽中に大量に流出して浴槽を汚染した。得られた皮革様シートは見掛け密度が0.36であり、充実感のない布帛様のものであった。引裂強力は表2に示したように著しく劣っていた。

また、上記の樹脂水性分散液を40℃で2週間静置した後に、上記と同様の方法で皮革様シートを製造したところ、同様に水性分散液が熱水槽中に大量に流出して浴槽を汚染した。得られた皮革様シートは見掛け密度が0.35であり、充実感のない布帛様のものであった。引裂強力は表2に示したように著しく劣っていた。

【0063】

[比較例5]

界面活性剤としてEM109P 4部および無機金属塩として塩化カルシウム1部を蒸留水14部に溶解した水溶液を参考例12で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液((a2)+界面活性剤(c)を含有)100部に添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が4.2質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は4分であり、40℃で3日間静置後に液全体がゲル化した。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例1で得られた不織布(A)に対して、実施例4と同様の方法で含浸・付与して、見掛け密度が0.46の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

しかしながら、上記の樹脂水性分散液は40℃で静置後3日でゲル化したため

、2週間後に上記と同様の方法で皮革様シートを製造することができなかった。

【0064】

【比較例6】

ポリシロキサン系感熱ゲル化剤（G E 東芝シリコーン株式会社製「TPA-4380」，有効成分33%）3部、界面活性剤としてEM120 1部を蒸留水7部に溶解した水溶液を参考例12で製造したウレタンーアクリル複合樹脂の水性分散液（（a2）+界面活性剤（c）を含有）100部に添加し、ウレタンーアクリル複合樹脂濃度が4.5質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の70°C静置条件下での感熱ゲル化時間は5分であり、40°Cで2日間静置後に液全体がゲル化した。上記の樹脂水性分散液を調液後すぐに、参考例1で得られた不織布（A）に対して、実施例4と同様の方法で含浸・付与して、見掛け密度が0.46の皮革様シートを得た。このシートは表2に示したように、良好な風合いおよび引裂強力を示した。

しかしながら、上記の樹脂水性分散液は40°Cで静置後2日でゲル化したため、2週間後に上記と同様の方法で皮革様シートを製造することができなかった。

【0065】

【表2】

	性脂水性分散液		皮革様シート		皮革様シート	
	70℃熱水浴での ゲル化時間(分)	40℃、2週間後の 粘接上昇率(%)	(調液直後の性脂水性分散液を使用)		(40℃で2週間静置後の性脂水性分散液を使用)	
		風合い	引裂強力(N)	風合い	引裂強力(N)	
実施例1	8	9	◎	6.2	◎	6.1
実施例2	4	4	◎	6.6	◎	6.5
実施例3	7	3	○	6.2	○	6.1
実施例4	5	7	○	6.3	○	6.5
実施例5	5	9	○	6.5	○	6.4
実施例6	6	12	○	6.1	○	6.2
比較例1 (感熱ゲル化性 を示さない)	1	×	2.6	×	2.3	
比較例2 (感熱ゲル化性 を示さない)	1	×	5.2	×	5.1	
比較例3 (感熱ゲル化性 を示さない)	16	3	×	4.8	×	5.0
比較例4 (感熱ゲル化性 を示さない)	2	×	3.3	×	3.4	
比較例5	4	(3日でゲル化)	◎	6.3	(皮革様シートの製造が不可能)	
比較例6	5	(2日でゲル化)	◎	6.1	(皮革様シートの製造が不可能)	

【0066】

実施例1～6と比較例1～6の結果から、本発明の構成要件を満足する樹脂水性分散液を用いて製造した皮革様シートは、風合いや物性が優れているのみでなく、夏場など気温が高い条件でも安定に皮革様シートを製造可能なことが明らかである。樹脂水性分散液が感熱ゲル化性を示さない比較例1、2および4においては、工程通過性が不十分なために樹脂の付与量が不十分となったり、樹脂水性分散液の乾燥過程で樹脂が纖維質基材中で移動して纖維を強く拘束したりして、風合いおよび引裂強力が劣ったものとなる。また、弱い感熱ゲル化性を有する比較例3においても、工程通過性や纖維質基材中の樹脂の移動の抑制が不十分であり、風合いおよび引裂強力が不十分であることが分かる。さらに、感熱ゲル化性は良好だが液安定性が不十分な比較例5および6においては、調液直後には良好な皮革様シートが製造可能であるが、液安定性が低いため、特に夏場など気温が上昇すると円滑に皮革様シートを製造できないことが分かる。

【0067】

【発明の効果】

本発明は、風合や物性に優れた皮革様シートの工業的に有利な製造方法、およびそれにより得られる皮革様シートを提供する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 風合や物性に優れた皮革様シートの工業的に有利な製造方法。

【解決手段】 繊維質基材に感熱ゲル化性を有する樹脂水性分散液を含浸した後
、熱処理によるゲル化および乾燥を行って皮革様シートを製造する方法において
、該樹脂水性分散液を70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が10分以内
であり、且つ40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が50%以下で
あることを特徴とする皮革様シートの製造方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ

2. 変更年月日 2003年 4月 22日

[変更理由] 名称変更

住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 5, 2002

Application Number: 226881/2002

Applicant(s): KURARAY CO., LTD.

June 13, 2003

Commissioner,
Japan Patent Office Ota Shinichiro

shutushou No. 2003-3046370

[Designation of Document] Request for Patent
[Reference Number] K01760FP00
[Date of Submission] August 5, 2002
[Destination] Commissioner of the Patent Office
[International Patent Classification] D06N 3/14
[Inventor]
[Address or Residence] c/o Kuraray Co., Ltd.,
1621, Sakatsu Kurashiki-shi,
Okayama-ken
[Name] Mitsuru KATO
[Inventor]
[Address or Residence] c/o Kuraray Co., Ltd.,
1621, Sakatsu Kurashiki-shi,
Okayama-ken
[Name] Kimio NAKAYAMA
[Inventor]
[Address or Residence] c/o Kuraray Co., Ltd.,
1621, Sakatsu Kurashiki-shi,
Okayama-ken
[Name] Nobuo TAKAOKA
[Patent Applicant]
[Identification Number] 000001085
[Name or Appellation] Kuraray Co., Ltd.
[Representative] Yasuaki WAKUI
[Indication of Fee]
[Deposit Account Number] 008198
[Amount of Payment] 21,000 yen
[List of Submitted Articles]
[Name of Article] Specification 1
[Name of Article] Abstract 1
[Necessity of Proof] Necessary

[Designation of Document] Specification

[Title of the Invention] METHOD FOR PRODUCING LEATHER-LIKE SHEET

[Claims]

[Claim 1] A method for producing leather-like sheets, which comprises infiltrating a thermally-gellable, aqueous resin dispersion into a fibrous substrate followed by heating to gel it and drying it to give a leather-like sheet and which is characterized in that the gelling time of the aqueous resin dispersion kept in a closed condition at 70°C is within 10 minutes and the viscosity increase in the resin dispersion kept in a closed condition at 40°C for 2 weeks is at most 50 %.

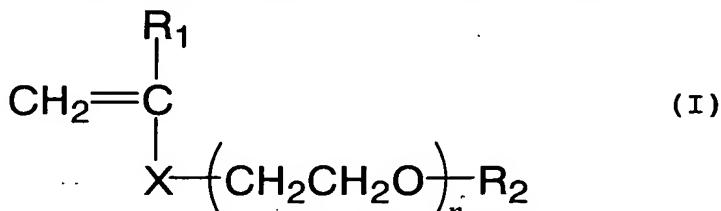
[Claim 2] The method for producing leather-like sheets as claimed in claim 1, wherein the aqueous resin dispersion comprises essentially (a) a main resin, (b) a polymer having a polyoxyethylene group in its side branches, and (c) a surfactant.

[Claim 3] The method for producing leather-like sheets as claimed in claim 1 or 2, wherein the aqueous resin dispersion comprises essentially (a) a main resin, (b) a polymer having a polyoxyethylene group in its side branches, (c) a surfactant, and (d) an inorganic metal salt.

[Claim 4] The method for producing leather-like sheets as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the aqueous resin dispersion contains from 20 to 60 % by mass of a main resin (a), from 0.5 to 10 % by mass of a polymer (b), from 0.5 to 5 % by mass of a surfactant (c) and from 0 to 2 % by mass of an inorganic metal salt (d).

[Claim 5] The method for producing leather-like sheets as claimed in any one of claims 2 to 4, wherein the main resin (a) is an urethane resin and/or an urethane-acrylic composite resin.

[Claim 6] The method for producing leather-like sheets as claimed in any one of claims 2 to 5, wherein the polymer (b) is obtained through polymerization of from 60 to 100 % by mass of an ethylenic unsaturated monomer having a structure of a general formula (I) and from 0 to 40 % by mass of any other ethylenic unsaturated monomer.



wherein R₁ represents a hydrogen atom or a methyl group; R₂ represents a hydrogen atom or is a group selected from an alkyl group, an aryl group or an alkylaryl group having from 1 to 18 carbon atoms; X represents a group selected from -C(=O)O-, -OC(=O)-, -O-, -NHC(=O)-, -C(=O)NH-; and n indicates an integer of from 2 to 7.

[Claim 7] The method for producing leather-like sheets as claimed in any one of claims 2 to 6, wherein the aqueous 10 % solution of the polymer

(b) has a clouding point that falls between 10 and 60°C.

[Claim 8] The method for producing leather-like sheets as claimed in any one of claims 2 to 7, wherein the surfactant (c) is composed of from 30 to 100 % by mass of a nonionic surfactant (c1) having an HLB value of from 12 to 18, and from 0 to 70 % by mass of any other surfactant (c2).

[Claim 9] The method for producing leather-like sheets as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the fibers that constitute the fibrous substrate are ultrafine fibers-forming fibers and the fibers are converted into ultrafine fibers before an aqueous resin dispersion is infiltrated or after the aqueous resin dispersion has been infiltrated, gelled and dried.

[Claim 10] The method for producing leather-like sheets as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein the gelling time of the aqueous resin dispersion kept in a closed condition at 70°C is within 8 minutes, and the viscosity increase in the resin dispersion kept in a closed condition at 40°C for 2 weeks is at most 30 %.

[Claim 11] Leather-like sheets produced according to the production method of any one of claims 1 to 10.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention relates to an industrially advantageous method for producing leather-like sheets having a good feel and good physical properties, and to the leather-like sheets obtained according to it.

[0002]

[Prior Art]

Heretofore known in the art, leather-like sheets are fabricated, for example, by infiltrating a resin component such as urethane resin into a fibrous substrate such as nonwoven fabric followed by raising a fibrous nap on the surface of thus-processed substrate, or by laminating a resin layer on the surface of such a substrate. For the resin component that is imparted to the nonwoven fabric, for example, known are urethane resin and acrylic resin. Urethane resin is widely used for it in view of the feel and the mechanical properties of the leather-like sheets fabricated with it.

One ordinary method for fabricating such leather-like sheets with a resin component infiltrated into the fibrous substrate thereof comprises infiltrating a resin solution in an organic solvent such as dimethylformamide as a solvent into a fibrous substrate such as nonwoven fabric, followed by solidifying the resin in the substrate. However, the method that uses an organic solvent is unfavorable from the viewpoint of the environmental protection and the process safety. Taking these into consideration, various methods that are substitutable for the method with

an organic solvent solution have been proposed. They comprise impregnating a fibrous substrate with an aqueous resin dispersion to fabricate leather-like sheets, but most of them are not as yet industrialized. One reason is, when an aqueous resin dispersion is used in fabricating leather-like sheets, the resin may locally move inside the fibrous substrate during the step of drying the aqueous resin dispersion, thereby giving a structural morphology with fibers strongly restrained by the locally-concentrated resin, and, as a result, the sheets fabricated may lose their flexibility and have a stiff feel.

[0003]

To solve the problem with the process that uses an aqueous resin dispersion, various methods have been proposed for uniformly introducing resin into a fibrous substrate. For example, after an aqueous resin dispersion has been infiltrated into a fibrous substrate, it is thermally gelled. Concretely, one method proposed for fabricating artificial leather comprises applying an emulsion that has been prepared by dissolving an inorganic salt in a nonionic surfactant-containing aqueous polyurethane emulsion, to a fibrous substrate followed by drying it under heat (JP-A 6-316877, 7-229071). Another method proposed for fabricating leather-like sheets comprises infiltrating a thermally-gellable urethane resin emulsion or urethane-acrylic composite resin emulsion in which the resin has an elastic modulus falling within a specific range, into a fibrous substrate followed by thermally gelling it and drying it (JP-2000-17582, 2000-303370). Still another method proposed for fabricating artificial leather comprises infiltrating an aqueous resin composition that comprises an aqueous urethane resin, an inorganic salt, and a nonionic surfactant having a clouding point, into a fibrous substrate, followed by thermally gelling it and drying it (JP-A 11-335975). However, the artificial leathers fabricated according to the methods proposed in JP-A 6-316877 and 7-229071 are far from being satisfactory improved in point of the flexibility, solidity, feel and durability thereof. This is because the resin concentration in the emulsion used in the proposed method is at most about 10 % and is extremely low and therefore only a small amount of the resin may be infiltrated into the fibrous substrate, and, in addition, when the resin concentration in the emulsion is not larger than 20 %, the resin does not almost thermally gel. On the other hand, if a large amount of an inorganic salt is added to the emulsion and when the resin concentration in the emulsion is high, for example, 30 % or more, then the emulsion may thicken or gel by itself and may be unstable in time. On the other hand, the leather like-sheets obtained in JP-A 2000-17582 and 2000-303370 are surely improved in point of the feel and the physical properties thereof, but the method proposed in these patent references, which comprises applying such a thermally-gellable resin to a resin substrate, is still problematic

and will be after all impracticable since the emulsion to be used therein may thicken in time and may gel within a few hours to a few days even at around room temperature. A method disclosed in JP-A 2000-290879 is also problematic in that the emulsion used therein is unstable and, especially in summer, it may thicken or gel by itself and therefore could not smoothly give artificial leather.

[0004]

On the other hand, a method for producing an emulsion that is stable and is thermally gellable has been proposed, which comprises adding an organopolysiloxane-type thermally-gelling agent or a nonionic surfactant-type thermally-gelling agent to an emulsion of an acrylic resin having a specific functional group (JP-A 6-256617, 6-329867, 7-90154). In the method, however, the structure of the resin to be used is limited to an extremely narrow range, and the resin of the type is unfavorable for fabrication of leather-like sheets. These patent references are silent at all on a method of making urethane resin and urethane-acrylic composite resin that are especially favorable for fabrication of leather-like-sheets, thermally gellable. In these patent references, described are organopolysiloxane and alkylphenol-formaldehyde condensate alkylene oxide adduct that are favorable for the thermally-gelling agent. However, the former is extremely expensive and is therefore industrially disadvantageous since it increases the product costs; and the latter is unfavorable since its starting material, alkylphenol is a type of hormone-disrupting chemicals.

[0005]

[Problems that the Invention is to Solve]

An object of the invention is to provide an industrially advantageous method for producing leather-like sheets by infiltrating an aqueous resin dispersion into a fibrous substrate, and to provide leather-like sheets having a soft and solid feel and having good physical properties.

[0006]

[Means for Solving the Problems]

To attain the object as above, we the present inventors have assiduously studied and, as a result, have found that we may attain the object when we use a thermally-gellable aqueous resin dispersion that contains specific components for the aqueous resin dispersion to be infiltrated into a fibrous substrate.

[0007]

Specifically, the invention relates to a method for producing leather-like sheets. Concretely, the method of the invention comprises infiltrating a thermally-gellable, aqueous resin dispersion into a fibrous substrate followed by heating to gel it and drying it to give a leather-like sheet, and the method is characterized in that the gelling time of the

aqueous resin dispersion kept in a closed condition at 70°C is within 10 minutes and the viscosity increase in the resin dispersion kept in a closed condition at 40°C for 2 weeks is at most 50 %.

[0008]

[Modes of Carrying out the Invention]

The invention is described in detail hereinunder.

The fibrous substrate for use in the invention may be any and every one that is thick in some degree and solid and has a soft feel, for which, for example, usable are various fibrous substrates that have heretofore been used in fabrication of leather-like sheets. Especially preferred are nonwoven fabrics as they readily give natural leather-like feel and physical properties. The fibers that constitute the fibrous substrate may be any ordinary natural fibers, semi-synthetic fibers or synthetic fibers, for which, however, preferred are ultra-fine synthetic fibers or synthetic fibers that may be converted into ultra-fine fibers (they may be referred to as ultra-fine fibers-forming fibers). Especially preferred are multi-component fibers formed of multiple polymer substances, of which the fiber cross section has a laminar or sea-island profile of the multiple polymer substances. The laminar-profiled multi-component fibers may be processed into ultra-fine fibers by peeling the layered structure or by removing one of the layered polymer substance components; and the sea-island multi-component fibers may be processed into ultra-fine fibers by removing the polymer substance of the sea component.

[0009]

The polymer substance to constitute the fibrous substrate includes, for example, polyamides such as nylon 6, nylon 12, nylon 66, nylon 912 (nylon formed of nonamethylenediamine and/or 2-methyl-1,8-octanediamine, and dodecanoic diacid), nylon 6/12 (copolymer of caprolactam and laurolactam), nylon 6T (nylon composed of hexamethylenediamine and terephthalic acid), nylon 9T (nylon formed of nonamethylenediamine and/or 2-methyl-1,8-octanediamine, and terephthalic acid), polyamide block copolymer (polyamide elastomer); polyesters such as polyalkylene terephthalates, e.g., polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate, as well as polyethylene naphthalate, polypropylene naphthalate, polybutylene naphthalate, polyester block copolymer (polyester elastomer); polyolefins such as polyethylene, polypropylene, polymethylpentene, ethylene- α -olefin copolymers; polystyrene-based polymers such as typically polystyrene, polystyrene-based block copolymer (polystyrene elastomer); polyvinylidene chloride, polyvinyl acetate, ethylene-vinyl acetate copolymer, polyvinyl alcohol, saponified ethylene-vinyl acetate copolymer, polymethacrylate, polyurethane elastomer. These may be suitably selected depending on the use and the required properties.

[0010]

In the invention, a thermally-gellable aqueous resin dispersion is infiltrated into a fibrous substrate such as that mentioned above, and then heated to gel and dry it to give a leather-like sheet. The thermal gellability as referred to herein means that a liquid loses its fluidity to gel when heated, and it is still kept gelled even when cooled to room temperature.

For infiltrating the aqueous resin dispersion into such a fibrous substrate, employable is any method of uniformly infiltrating an aqueous resin dispersion into a fibrous substrate. For it, in general, preferably employed is a method of dipping a fibrous substrate in an aqueous resin dispersion. Also employable is a method that comprises infiltrating an emulsion into a fibrous substrate followed by controlling the amount of the emulsion having been infiltrated into the substrate by the use of a press roll or a doctor knife.

Next, the aqueous resin dispersion infiltrated into the substrate is thermally gelled. For heating it, for example, employable is (1) a method of dipping the fibrous substrate with the aqueous resin dispersion infiltrated therein, in a hot water bath at 70 to 100°C; (2) a method of spraying the fibrous substrate with the aqueous resin dispersion infiltrated therein, with hot steam at 100 to 180°C; or (3) a method of directly introducing the fibrous substrate with the aqueous resin dispersion infiltrated therein, into a drier at 70 to 180°C. Of those, preferably employed are the gelling methods (1) and (2) since they enable the aqueous resin dispersion to gel and give leather-like sheets having a more flexible feel. In the gelling method (1) or (2), the leather-like sheets fabricated are dried under heat or dried in air to remove the moisture from them.

In case where the fibers that constitute the fibrous substrate is ultrafine fibers-forming fibers, they may be converted into ultrafine fibers according to the method mentioned above before the aqueous resin dispersion is infiltrated or after the aqueous resin dispersion has been infiltrated, gelled and dried.

If desired, the leather-like sheets of the invention may be processed in any known manner of coloring or napping or forming a resin layer on the surface.

[0011]

The amount of the aqueous resin dispersion to be infiltrated into the fibrous substrate is preferably from 10 to 200 parts by mass in terms of the solid resin content thereof and relative to 100 parts by mass of the fibrous substrate, more preferably from 20 to 150 parts by mass, even more preferably from 30 to 120 parts by mass. If the amount of the resin infiltrated into the substrate is smaller than 10 parts by mass, the

leather-like sheets fabricated could not have a good solid feel; but if larger than 200 parts by mass, the leather-like sheets fabricated could not be flexible.

[0012]

The gelling time of the aqueous resin dispersion for use in the invention must be within 10 minutes when it is left in a closed condition at 70°C, and the viscosity increase in the resin dispersion must be at most 50 % when left in a closed condition at 40°C for 2 weeks. The gelling time of the resin dispersion left in a closed condition at 70°C is determined as follows: 30 g of a sample of the aqueous resin dispersion is put into a glass tube (cylindrical tube having an inner diameter of 3 cm and a height of 6 cm) and closed up, and this is dipped in a hot water bath at 70°C. The time which the sample thus dipped in hot water and left to stand has taken before it completely gels to lose its fluidity is read, and this is the gelling time of the resin dispersion. If the gelling time of the resin dispersion kept in a closed condition at 70°C is over 10 minutes, then it means that the thermal gellability of the resin dispersion is too low. If so, the resin moves inside the fibrous substrate during the step of drying the aqueous resin dispersion, thereby giving a structural morphology of strongly restrained fibers, and, as a result, the sheets fabricated may lose their flexibility and have a stiff feel. Even if the resin having been infiltrated into the fibrous substrate is thermally gelled at a temperature sufficiently higher than 70°C to fabricate leather-like sheets, a long time may be taken before the substrate reaches a predetermined temperature since the thermal gellation and the water evaporation proceed simultaneously while the substrate is heated. Therefore, when the thermal gellability of the resin in the substrate is poor at 70°C, then the feel and the physical properties of the leather-like sheets fabricated can not be obtained. Further, when the thermal gellation is effected in a hot water bath, there may occur another problem in that the aqueous resin dispersion flows out into the hot water bath to contaminate it. Preferably, the gelling time of the resin dispersion kept in a closed condition at 70°C is within 9 minutes, more preferably within 8 minutes, still more preferably within 7 minutes. The thermal gellation of the resin dispersion must be irreversible. This means that the resin dispersion for use in the invention must not be a reversible thickening type resin dispersion that may be again fluid when cooled. If such a reversible thickening type resin dispersion is dried after thermally gelled, the gelled resin will be again liquefied while dried, and, as a result, the thus-liquefied resin may move inside the fibrous substrate to give a structural morphology of strongly restrained fibers and the sheets fabricated may lose their flexibility and have a stiff feel.

[0013]

The viscosity increase in the resin dispersion left in a closed condition at 40°C for 2 weeks is determined as follows: A sample of the aqueous resin dispersion is put into a closed container, then kept in a thermostat at 40°C for 2 weeks, and cooled to room temperature, and the viscosity increase in the thus-stored sample is obtained according to the following formula:

Viscosity Increase (%) = (viscosity after stored - viscosity before stored)/(viscosity before stored) × 100.

If the viscosity increase after left in such a closed condition at 40°C for 2 weeks is over 50 %, then the aqueous resin dispersion will thicken at an elevated temperature in summer or the like and its amount to be infiltrated into a fibrous substrate will therefore fluctuate or aggregated masses may form in the aqueous resin dispersion, and in a serious case, the liquid will wholly gel. Owing to these problems, therefore, it will be difficult to stably produce leather-like sheets by the use of the aqueous resin dispersion. Accordingly, the viscosity increase after left in a closed condition at 40°C for 2 weeks must be at most 50 %, but preferably at most 40 %, more preferably at most 30 %, even more preferably at most 20 %.

[0014]

Preferably, the thermally-gellable aqueous resin dispersion for use in the invention comprises essentially (a) a main resin, (b) a polymer having a polyoxyethylene group n its side branches, (c) a surfactant, and optionally (d) an inorganic metal salt.

Preferably, the aqueous resin dispersion contains from 20 to 60 % by mass of the main resin (a) as it gives a sufficient amount of resin to a fibrous substrate to fabricate a leather-like sheet of good solidity even when the substrate is dipped only once in the resin dispersion. If the main resin concentration in the aqueous resin dispersion is lower than 20 % by mass, the infiltration of the resin dispersion into the fibrous substrate is limited and the substrate could not have a sufficient amount of resin. If the operation of dipping in resin, thermal gellation and drying of the substrate is repeated many times for increasing the amount of resin to be infiltrated into the substrate, it is unfavorable since it increases the production costs. On the other hand, an aqueous resin dispersion in which the main resin concentration is over 60 % by mass is difficult to produce. More preferably, the main resin concentration falls between 25 and 55 % by mass, even more preferably the main resin concentration falls between 30 and 50 % by mass.

Also preferably, the aqueous resin dispersion contains from 0.5 to 10 % by mass of the polymer (b) to satisfy both good thermal gellability and good liquid stability thereof. More preferably, it contains from 0.6 to 8 % by mass of the polymer (b), even more preferably from 0.7 to 6 %

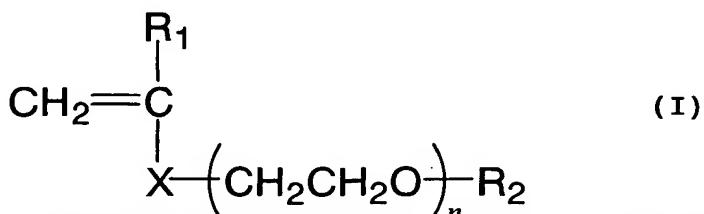
by mass of the polymer (b).

Also preferably, the aqueous resin dispersion contains from 0.5 to 5 % by mass of the surfactant (c) as its liquid stability and thermal gellability are both especially good. More preferably, the surfactant content falls between 0.6 and 4 % by mass, even more preferably between 0.7 and 3 % by mass.

Also preferably, the content of the inorganic metal salt (d) in the aqueous resin dispersion is at most 2 % by mass in view of the liquid stability of the dispersion, more preferably at most 1 % by mass, even more preferably at most 0.5 % by mass.

[0015]

Also preferably, the polymer (b) that has a polyoxyethylene group in its side branches is a polymer obtained through polymerization of from 60 to 100 % by mass of an ethylenic unsaturated monomer having a structure of the following general formula (I) and from 0 to 40 % by mass of any other ethylenic unsaturated monomer, as it more readily satisfies the thermal gellability and the liquid stability of the aqueous resin dispersion. When the proportion of the ethylenic unsaturated monomer of general formula (I) is smaller than 60 % by mass, the thermal gellability of the resin dispersion may lower. More preferably, the polymer (b) is a polymer obtained through polymerization of from 70 to 100 % by mass of an ethylenic unsaturated monomer having a structure of general formula (I) and from 0 to 30 % by mass of any other ethylenic unsaturated monomer.



wherein R_1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R_2 represents a hydrogen atom or is a group selected from an alkyl group, an aryl group or an alkylaryl group having from 1 to 18 carbon atoms; X represents a group selected from $=\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{OC}(=\text{O})-$, $-\text{O}-$, $-\text{NHC}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$; and n indicates an integer of from 2 to 7.

[0016]

Especially preferably, R_2 in general formula (I) that indicates an ethylenic unsaturated monomer having a structure thereof is an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms, as the compound of the type betters the liquid stability of the aqueous resin dispersion. Also preferably, X is $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, as the monomer is readily available and the monomer polymerization is easy. Also preferably, n is an integer of from 2 to 6, as the monomer of the type readily betters the thermal gellability of the aqueous resin dispersion. Examples of the monomer of the type are methoxydiethylene glycol monomethacrylate (e.g., Shin-Nakamura Chemical Industry's NK Ester

M-20G), methoxytetraethylene glycol monomethacrylate (e.g., Shin-Nakamura Chemical Industry's NKEster M-40G), ethoxydiethylene glycol monoacrylate (e.g., Kyoei-sha Chemical's Light Acrylate EC-A), methoxytriethylene glycol monoacrylate (e.g., Kyoei-sha Chemical's Light Acrylate MTG-A). One or more of these may be used herein.

The other ethylenic unsaturated monomer that is copolymerizable with the ethylenic unsaturated monomer having the structure of general formula (I) may be any known conventional, ethylenic unsaturated monomer. For example, it includes (meth)acrylic acid derivatives such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, diethylaminoethyl (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate; styrene derivatives such as α -methylstyrene, p-methylstyrene; acrylamides such as (meth)acrylamide, diacetone (meth)acrylamide, N-isopropyl (meth)acrylamide; maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and their derivatives; heterocyclic vinyl compounds such as vinylpyrrolidone; vinyl compounds such as vinyl chloride, acrylonitrile, methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, vinyl ketone, vinyl acetate; and α -olefins such as ethylene, propylene; ethylenic unsaturated group-having surfactants (e.g., Daiichi Kogyo Seiyaku's Aquaron KH-05, Aquaron KH-10, Asahi Denka Kogyo's Adeka Reasorp PP-70, Sanyo Chemical Industry's Eleminol JS-2); and ethylenic unsaturated monomers having a structure of general formula (I) where n is an integer of 1 or 8 or more. One or more of these may be used herein. Of those, preferred are alkyl (meth)acrylates such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate and 2-ethylhexyl (meth)acrylate; ethylenic unsaturated group-having surfactants; and ethylenic unsaturated monomers having a structure of general formula (I) where n is an integer of 8 or more, such as methoxypolyethylene glycol monomethacrylate (where the number of the oxyethylene units is at least 8), as the polymer (b) obtained through copolymerization with any of them may readily ensure good thermal stability and good thermal gellability of the aqueous resin dispersion that contains it. If desired, the above-mentioned, monofunctional ethylenic unsaturated monomer may be combined with a small amount of a difunctional or more polyfunctional ethylenic unsaturated monomer to give the polymer (b) so far as the thus-copolymerized polymer (b) is soluble in water at a temperature not higher than its clouding point.

For controlling the molecular weight of the polymer (b), usable in combination is a chain transfer agent such as octanethiol, thioglycerol, 2-mercaptopropanol, 2-ethylhexyl thioglycolate, α -methylstyrene dimer. Preferably, the polymer (b) has a number-average molecular weight of from 5,000 to 100,000, since its ability to improve the thermal gellability of the aqueous resin dispersion is good and since its influence on the

liquid viscosity of the aqueous resin dispersion is small.

[0017]

The polymer (b) may be produced in a known method. For example, it may be produced through emulsion polymerization or suspension polymerization to be effected in the presence of a radical polymerization initiator at a temperature not lower than the clouding point of the polymer (b); or through solution polymerization to be effected in an organic solvent or in an aqueous solution at a temperature not higher than the clouding point of the polymer (b); or through bulk polymerization; or through cationic or anionic polymerization to be effected in the presence of an ionic polymerization initiator. Of those, the method to be effected in the presence of a radical polymerization initiator is especially preferred as the polymerization according to the method is easy.

Any known radical polymerization initiator may be used herein, including, for example, oil-soluble peroxides such as benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide; oil-soluble azo compounds such as 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile), dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate; water-soluble peroxides such as hydrogen peroxide, potassium persulfate, sodium persulfate, ammonium persulfate; and water-soluble azo compounds such as azobiscyanovaleric acid, 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride. One or more of these may be used herein. If desired, the polymerization initiator may be combined with a redox initiator system that comprises a reducing agent and optionally a chelating agent.

[0018]

Preferably, the clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer (b) falls between 10 and 60°C since the polymer (b) more readily satisfies both the thermal gellability of the aqueous resin dispersion at 70°C and the liquid stability thereof at 40°C. More preferably, it falls between 15 and 55°C, even more preferably between 20 and 50°C.

[0019]

Preferably, the surfactant (c) to be in the aqueous resin dispersion in the invention is composed of from 30 to 100 % by mass of a nonionic surfactant (c1) having an HLB value of from 12 to 18 and from 0 to 70 % by mass of any other surfactant (c2) in view of the liquid stability and the thermal gellability of the aqueous resin dispersion. More preferably, it is composed of from 50 to 90 % by mass of (c1) and from 10 to 50 % by mass of (c2). The surfactant for use herein may be any known one, including, for example, nonionic surfactants such as polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyethylene glycol monolaurate, polyethylene glycol monostearate, polyoxyethylene sorbitan monolaurate,

polyoxyethylene sorbitan monostearate, polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer, polyoxyethylene-polysiloxane block copolymer; anionic surfactants such as sodium laurylsulfate, ammonium laurylsulfate, sodium polyoxyethylene tridecyl ether acetate (e.g., Nikko Chemical's ECT-3NEX), sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium alkyl diphenyl ether sulfonate, sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate; and known penetrants and defoaming agents. One or more of these may be used herein. The HLB value of the nonionic surfactant may be measured according to the description in Takehiko Fujimoto, *Introduction to Surfactants*, completely-revised edition (published by Sanyo Chemical Industry), pp. 128-131. In addition, it is described in catalogues of surfactants' manufacturers.

Examples of nonionic surfactants having an HLB value of from 12 to 18 are Kao's Emulgen 108 (HLB = 12.1), Emulgen 109P (HLB = 13.6), Emulgen 120 (HLB = 15.3), Emulgen 147 (HLB = 16.3), Emulsion 320P (HLB = 13.9), Rheodol TW-L120 (HLB = 16.7), Rheodol TW-S120 (HLB = 14.9), Emanon 1112 (HLB = 13.7), Emanon 3115 (HLB = 13.4); Sanyo Chemical Industry's Naroacty N-85 (HLB = 12.6), Naroacty N-100 (HLB = 13.3), Naroacty N-140 (HLB = 14.7), Naroacty N-200 (HLB = 16.0), Naroacty N-400 (HLB = 17.8). (The HLB values of these commercial products are all those described in the manufacturers' catalogues.)

[0020]

In addition, the aqueous resin dispersion for use in the invention may contain an inorganic metal salt (d). The inorganic metal salt that may be used in the resin dispersion includes, for example, alkali metal salts such as sodium chloride, sodium sulfate, sodium carbonate, sodium nitrate, potassium chloride; and alkaline earth metal salts such as calcium chloride, calcium sulfate, magnesium chloride. One or more of these may be used herein.

[0021]

The main resin (a) to be in the aqueous resin dispersion of the invention may be any known one. However, for obtaining leather-like sheets having a good feel and good physical properties, especially preferred are urethane resin (a1) and/or urethane-acrylic composite resin (a2); and more preferred is urethane-acrylic composite resin (a2).

[0022]

The urethane resin (a1) usable for the main resin (a) may be any known urethane resin, for example, prepared from essential starting materials of a polymeric polyol, an organic polyisocyanate and a chain extender.

The polymeric polyol may be any known one, including, for example, polyether polyols such as polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol, poly(methyltetramethylene glycol); polyester

polyols such as polybutylene adipate diol, polybutylene sebacate diol, polyhexamethylene adipate diol, poly(3-methyl-1,5-pentylene adipate) diol, poly(3-methyl-1,5-pentylene sebacate) diol, polycaprolactone diol; polycarbonate polyols such as polyhexamethylene carbonate diol, poly(3-methyl-1,5-pentylene carbonate) diol; and polyester carbonate polyols. One or more of these may be used herein.

[0023]

The organic polyisocyanate usable for in the invention may be any ordinary organic polyisocyanate that has heretofore been used in producing ordinary urethane resins, including, for example, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, 2,6-tolylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, xylylene diisocyanate. One or more of these may be used herein.

[0024]

The chain extender component usable for in the invention may be any ordinary chain extender that has heretofore been used in producing ordinary urethane resins, but is preferably a low-molecular compound having at least two active hydrogen atoms in the molecule capable of reacting with an isocyanate group and having a molecular weight of at most 300. For example, it includes hydrazine, ethylenediamine, propylenediamine, hexamethylenediamine, nonamethylenediamine, xylylenediamine, isophoronediamine, piperazine and their derivatives; diamines such as adipic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide; triamines such as diethylenetriamine; tetramines such as triethylenetetramine; diols such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-bis(β -hydroxyethoxy)benzene, 1,4-cyclohexanediol; triols such as trimethylolpropane; pentaols such as pentaerythritol; aminoalcohols such as aminoethyl alcohol, aminopropyl alcohol. One or more of these may be used herein. For the chain extending reaction to give the urethane resin, the chain extender may be optionally combined with any of monoamines such as ethylamine, propylamine, butylamine; carboxyl group-having monoamine compounds such as 4-aminobutanoic acid, 6-aminohexanoic acid; and mono-ols such as methanol, ethanol, propanol, butanol.

[0025]

A carboxyl group may be introduced into of the urethane resin, for which, for example, used in combination is a carboxyl group-having diol, such as 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid, 2,2-bis(hydroxymethyl)butanoic acid or 2,2-bis(hydroxymethyl)valeric acid, for the starting material for the urethane resin.

[0026]

For producing an aqueous dispersion of the urethane resin (a1), employable with no specific limitation thereon is any known method of

emulsification and dispersion of the urethane resin in water. For example, employable is (1) a method of emulsifying and dispersing a hydrophobic isocyanate-terminated prepolymer that is obtained from a polymeric polyol and an organic polyisocyanate, in water in the presence of an emulsifier at high mechanical shear force, and, at the same time and/or after the emulsification and dispersion thereof, increasing the molecular weight of the prepolymer through reaction with a chain extender such as polyamine; or (2) a method of self-emulsifying a carboxyl group-having, hydrophilic isocyanate-terminated prepolymer in water and, at the same time and/or after the self-emulsification, increasing the molecular weight of the prepolymer through reaction with a chain extender such as polyamine.

The emulsifier to be used in these methods may be any one described hereinabove for the surfactant (c) that may be in the aqueous resin dispersion of the invention.

To facilitate the emulsification and dispersion thereof, the isocyanate-terminated prepolymer may be diluted with an organic solvent such as acetone, 2-butanone, toluene, ethyl acetate, tetrahydrofuran, dimethylformamide. Further, a part or all of the chain extender may be reacted with the prepolymer before emulsification of the urethane resin.

[0027]

The urethane-acrylic composite resin (a2) usable for the main resin (a) is prepared, for example, through emulsion polymerization of an ethylenic unsaturated monomer that comprises, as the essential component, a (meth)acrylic acid derivative, in the presence of an aqueous urethane resin dispersion. The polymerization condition for it is not specifically defined and may be the same as that for conventional emulsion polymerization of ordinary ethylenic unsaturated monomers. In general, however, the emulsion polymerization is preferably effected at a temperature falling between 0 and 90°C in an inert gas atmosphere for polymerization stability. The aqueous urethane resin dispersion to be used in the method may be the same as the aqueous dispersion of urethane resin (a1) mentioned hereinabove. For it, the polyurethane prepolymer may be diluted with an ethylenic unsaturated monomer such as typically a (meth)acrylic acid derivative in place of an organic solvent such as 2-butanone to prepare the aqueous urethane resin dispersion. For the composite resin, preferred is an ethylenic unsaturated group-having urethane resin, since coarse phase separation between the urethane resin and the acrylic resin hardly occurs in the composite resin and since the physical properties of the leather-like sheets fabricated may be much bettered. Introduction of an ethylenic unsaturated group into urethane resin can be accomplished by using, for example, a hydroxyl group-having ethylenic unsaturated monomer, such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, allyl alcohol, 1:2 adduct of ethylene glycol diglycidyl ether and (meth)acrylic

acid, or 1:2 adduct of 1,6-hexanediol diglycidyl ether and (meth)acrylic acid, for the starting material for urethane resin.

[0028]

On the other hand, the ethylenic unsaturated monomer which comprises, as the essential component, a (meth)acrylic acid derivative and which is subjected to emulsion polymerization in the presence of an aqueous urethane resin dispersion may use those mentioned hereinabove for the material for producing the polymer (b). For it, especially preferred are those comprising, as the essential component, an alkyl (meth)acrylate such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate. Also preferably, the resin is copolymerized with a small amount of a polyfunctional ethylenic unsaturated monomer, such as 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,9-nonenediol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, divinylbenzene or allyl (meth)acrylate, for making the resin have a crosslinked structure.

The polymerization initiator employable in the process may use those mentioned hereinabove for the radical polymerization initiator to be used in producing the polymer (b).

In the urethane-acrylic composite resin (a2), the ratio by mass of the starting materials, urethane resin to ethylenic unsaturated monomer preferably falls between 90/10 and 10/90, more preferably between 70/30 and 15/85, even more preferably between 50/50 and 20/80.

[0029]

Preferably, the main resin (a) to constitute the aqueous resin dispersion of the invention contains, in the resin skeleton, from 1 to 10 mmols of a carboxyl group per 100 g of the resin, for better thermal gellability and liquid stability of the resin dispersion. If the carboxyl group content of the main resin skeleton is smaller than 1 mmol, the liquid stability of the aqueous resin dispersion will be poor. On the other hand, if the carboxyl group content thereof is over 10, the thermal gellability of the aqueous resin dispersion will be poor. More preferably, the carboxyl group content of the resin skeleton is from 1.5 to 9 mmols per 100 g of the resin, even more preferably from 2 to 8 mmols per 100 g of the resin. The carboxyl group in the resin may be neutralized to form a salt.

[0030]

The aqueous resin dispersion for use in the invention may further contain a crosslinking agent for the main resin (a). The crosslinking agent that may be used in the resin dispersion is a water-soluble or water-dispersible compound having, in the molecule, at least two functional groups capable of reacting with the functional group in the main resin. Examples of the combination of the functional group in the main resin with the functional group in the crosslinking agent are a carboxyl group and an oxazoline group; a carboxyl group and a carbodiimido group; a carboxyl

group and an epoxy group; a carboxyl group and a cyclocarbonate group; a carboxyl group and an aziridine group; a carbonyl group and a hydrazido group. Of those, preferred is a combination of a main resin having a carboxyl group and a crosslinking agent having an oxazoline group or a carbodiimido group, since the pot life of the aqueous resin dispersion is good and since the aqueous resin dispersion is easy to produce, and, in addition the feel and the physical properties of the leather-like sheets to be fabricated are good. The crosslinking agent having an oxazoline group includes, for example, Nippon Shokubai's Epocross K-2010E, Epocross K-2020E, and Epocross WS-500. The crosslinking agent having a carbodiimido group includes, for example, Nisshinbo's Carbodilite E-01, Carbodilite E-02, and Carbodilite V-02. The amount of the crosslinking agent that may be applied in the resin dispersion is preferably at most 20 % by mass in terms of the active ingredient of the crosslinking agent and relative to the main resin in the dispersion, more preferably at most 15 % by mass, even more preferably at most 10 % by mass.

[0031]

Not interfering with the properties of the leather-like sheets to be obtained herein, the aqueous resin dispersion for use in the invention may further suitably contain any of thickener, antioxidant, UV absorbent, fluorescent agent, antiseptic, water-soluble polymer compound such as polyvinyl alcohol or carboxymethyl cellulose, dye, pigment and others.

[0032]

The leather-like sheets obtained according to the invention have a flexible and solid feel that is similar to the feel of natural leather, and they are favorable not only for clothing but also for accessories, interior goods, shoes, car sheets, bags, porches, various gloves, and sporting goods such as gloves.

[0033]

[Examples]

The invention is described more concretely with reference to the following Examples, which, however, are not intended to restrict the scope of the invention. In the following Examples, the gelling time of the sample left in a closed condition at 70°C; the viscosity increase in the sample left in a closed condition at 40°C for 2 weeks; the clouding point of the aqueous solution of polymer; the feel and the tear strength of the leather-like sheet were evaluated according to the methods mentioned below.

[0034]

[Gelling time of sample left in closed condition at 70°C]

30 g of a sample of an aqueous resin dispersion is put into a glass tube (cylindrical tube having an inner diameter of 3 cm and a height of 6 cm) and closed up, and this is dipped in a hot water bath at 70°C and left. The time which the sample thus dipped in hot water has taken before

it completely gels to lose its fluidity is measured in a unit of minute.

[0035]

[Viscosity increase in resin dispersion left in closed condition at 40°C for 2 weeks]

A sample of an aqueous resin dispersion is put into a closed container, and then kept in a thermostat at 40°C for 2 weeks. The viscosity of the sample before and after kept at 40°C is measured according to JIS-K6828, and the viscosity increase in the thus-stored sample is obtained according to the following formula:

Viscosity Increase (%) = (viscosity after stored - viscosity before stored)/(viscosity before stored) × 100.

[0036]

[Clouding point of aqueous solution of polymer]

30 g of an aqueous solution having a concentration of 10 % is put into a glass tube (cylindrical tube having an inner diameter of 3 cm and a height of 6 cm) and closed up, and this is heated from 10°C at a heating rate of 1°C/min. The point at which the solution has become completely cloudy is the clouding point of the aqueous solution.

[0037]

[Feel of leather-like sheet]

A leather-like sheet to be evaluated is felt with fingers and evaluated as follows: Samples having an extremely good feel like natural leather are "OO"; those having a good feel similar to that of natural leather, though their flexible and/or solid feel is not so good, are "O"; and those that are tougher and less flexible than natural leather and/or those not having a solid feel and not having a natural leather-like feel are "x".

[0038]

[Tear strength of leather-like sheet]

A test piece having a width of 4 cm is cut to have a 5-cm slit in the center thereof, and this is stretched and torn at a pulling rate of 10 cm/min by the use of a tensile tester. The maximum load under which the sample has been torn is measured, and the data in the machine direction and the cross direction are averaged to determine the tear strength (N) of the sample.

[0039]

The abbreviations of the compounds used in the following Reference Examples, Examples and Comparative Examples are shown in Table 1.

[Table 1]

Abbreviation	Compound
PET	polyethylene terephthalate (having a glass transition point of 78°C)
Alkali-soluble PET	polyethylene terephthalate copolymerized with 4 % by weight, relative to the overall resin weight, of polyethylene glycol, and 5 mol%, relative to the dicarboxylic acid component, of sodium sulfoisophthalate
IPA-modified PET	isophthalic acid-copolymerized polyethylene terephthalate in which isophthalic acid component for 10 mol% of the dicarboxylic acid component (having a glass transition point of 68°C)
Ethylene-copolymerized PVA	polyvinyl alcohol copolymerized with 8 mol% of ethylene
DEGMA	methoxydiethylene glycol monomethacrylate (number of oxyethylene units: 2)
TEGMA	methoxytetraethylene glycol monomethacrylate (number of oxyethylene units: 4)
PEG(9)MA	methoxypolyethylene glycol monomethacrylate (number of oxyethylene units: 9)
MMA	methyl methacrylate
BA	n-butyl acrylate
HDDA	hexanedioi diacrylate
ALMA	allyl methacrylate
KPS	potassium persulfate
V-601	dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate
ECT	Nikko Chemicals' anionic surfactant, ECT-3NEX
EM109P	Kao's nonionic surfactant, Emulgen 109P (having HLB value of 13.6)
EM120	Kao's nonionic surfactant, Emulgen 120 (having HLB value of 15.3)
EM147	Kao's nonionic surfactant, Emulgen 147 (having HLB value of 16.3)

[0041]

<<Production of Fibrous Substrate>>

[Reference Example 1]

PET and nylon 6 were melt-extruded through different extruders and separately metered each via a gear pump to be in a ratio by mass, PET/nylon 6 of 70/30. These were fed into a spinning pack, spun out at a spinneret temperature of 290°C, wound up at a rate of 500 m/min and then drawn to obtain a multi-layered splittable fiber having an alternate laminate structure of PET and nylon 6 and having a single fiber fineness of 3.0 deniers. In the cross section of the thus-obtained splittable fiber, 11 layers of PET (6 layers) and nylon 6 (5 layers) were alternated. After drawn, the fiber was mechanically crimped and cut into 51-mm stable fibers. Thus obtained, the stable fibers were carded and cross-wrapped to give a web. Then, this was needle-punched at a frequency of 1600 punches/cm² to be a fibers-entangled nonwoven fabric. Next, this was dipped in a hot water bath at 90°C and shrunk. Its degree of shrinkage [(length of nonwoven fabric before shrunk - length of nonwoven fabric after shrunk)/length of nonwoven fabric before shrunk) × 100] was 16 % in the machine direction and 17 % in the cross direction. Thus shrunk, the nonwoven fabric was dried and then pressed at 160°C to obtain a fibrous substrate of ultrafine fibers-forming fibers having an apparent density of 0.23 g/cm³ and having a laminate cross section. (This is hereinafter referred to as nonwoven fabric (A).)

[0042]

[Reference Example 2]

Nylon 6 serving as an island component, and an alkali-soluble PET serving as a sea component were melt-extruded through different extruders and metered via a gear pump to be in a ratio by mass, nylon 6/alkali-soluble PET of 60/40. These were fed into a spinning pack with a fiber shape-defining spinneret, spun out at a spinneret temperature of 270°C, and wound up at a rate of 500 m/min. After thus spun, this was drawn to be a bicomponent fiber having a single fiber fineness of 3.0 deniers and having a structure of a sea/island cross section. The cross section of the fiber obtained had a sea/island profile, in which the number of islands was 25. After drawn, the fiber was mechanically crimped and cut into 51-mm stable fibers. Thus obtained, the stable fibers were carded and cross-wrapped to give a web. Then, this was needle-punched at a frequency of 1200 punches/cm² to be a fibers-entangled nonwoven fabric. Next, this was dipped in a hot water bath at 90°C and shrunk. Its degree of shrinkage [(length of nonwoven fabric before shrunk - length of nonwoven fabric after shrunk)/length of nonwoven fabric before shrunk) × 100] was 10 % in the machine direction and 11 % in the cross direction. Thus shrunk, the nonwoven fabric was dried and then pressed at 160°C to obtain a fibrous

substrate of ultrafine fibers-forming fibers having an apparent density of 0.29 g/cm³ and having a sea/island cross section. (This is hereinafter referred to as nonwoven fabric (B).)

[0043]

[Reference Example 3]

An IPA-modified PET serving as an island component, and an ethylene-copolymerized PVA serving as a sea component were melt-extruded through different extruders and metered via a gear pump to be in a ratio by mass, IPA-modified PET/ethylene-copolymerized PVA of 60/40. These were fed into a spinning pack with a fiber shape-defining spinneret, spun out at a spinneret temperature of 260°C, and wound up at a rate of 500 m/min. After thus spun, this was drawn to be a sea/island fiber having a single fiber fineness of 3.0 dtex. The cross section of the fiber had a sea/island profile, in which the number of islands was 25. After drawn, the fiber was mechanically crimped and cut into 51-mm stable fibers. Thus obtained, the stable fibers were carded and cross-wrapped to give a web. Then, this was needle-punched at a frequency of 1200 punches/cm² to be a fibers-entangled nonwoven fabric. Next, this was dipped in a hot water bath at 90°C and shrunk. Its degree of shrinkage [(length of nonwoven fabric before shrunk - length of nonwoven fabric after shrunk)/length of nonwoven fabric before shrunk] × 100 was 18 % in the machine direction and 17 % in the cross direction. Thus shrunk, the nonwoven fabric was dried and then pressed at 180°C to obtain a fibrous substrate of ultrafine fibers-forming fibers having an apparent density of 0.27 g/cm³ and having a sea/island cross section. (This is hereinafter referred to as nonwoven fabric (C).)

[0044]

[Reference Example 4]

PET fibers (having a single fiber fineness of 2 dtex and a fiber length of 51 mm) were carded and cross-wrapped into a web. Then, this was needle-punched at a frequency of 700 punches/cm² to be a fibers-entangled nonwoven fabric. Next, this was dipped in a hot water bath at 70°C and shrunk. Its degree of shrinkage [(length of nonwoven fabric before shrunk - length of nonwoven fabric after shrunk)/length of nonwoven fabric before shrunk] × 100 was 25 % in the machine direction and 23 % in the cross direction. Thus shrunk, the nonwoven fabric was dried and then pressed at 160°C to obtain a fibrous substrate having an apparent density of 0.28 g/cm³. (This is hereinafter referred to as nonwoven fabric (D).)

[0045]

<<Production of Polymer (b)>>

[Reference Example 5]

480 g of distilled water was put into a flask equipped with a condenser tube and, heated up to 80°C, and then the system was well purged with

nitrogen. 81.9 g of DEGMA, 37.8 g of TEGMA, 6.30 g of BA and 1.26 g of n-octanethiol were added to it, and stirred for 20 minutes, and then an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added thereto and kept at 80°C for 30 minutes. Next, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and after 5 minutes, a mixture of 54.6 g of DEGMA, 25.2 g of TEGMA and 4.20 g of BA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 180 minutes. After the dropping, an aqueous solution of 0.04 g of KPS and 1.3 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 180 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<1>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 35°C.

[0046]

[Reference Example 6]

481 g of distilled water was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 80°C, and then the system was well purged with nitrogen. 94.5 g of DEGMA and 31.5 g of Aquaron KH-05 (Daiichi Kogyo Seiyaku's ethylenic unsaturated group-having surfactant) were added to it, and stirred for 20 minutes. Then, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 30 minutes. Next, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and after 5 minutes, a mixture of 63.0 g of DEGMA and 21.0 g of Aquaron KH-05 was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 180 minutes. After the dropping, an aqueous solution of 0.04 g of KPS and 1.3 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 180 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<2>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 24°C.

[0047]

[Reference Example 7]

480 g of distilled water was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 80°C, and then the system was well purged with nitrogen. 107.1 g of DEGMA, 18.9 g of PEG(9)MA and 1.26 g of n-octanethiol were added to it, and stirred for 20 minutes, and then an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added thereto and kept at 80°C for 30 minutes. Next, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and after 5 minutes, a mixture of 71.4 g of DEGMA and 12.6 g of PEG(9)MA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 180 minutes. After the dropping, an aqueous solution of 0.04 g of KPS and 1.3 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 180 minutes to complete the polymerization.

A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<3>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 36°C.

[0048]

[Reference Example 8]

480 g of distilled water was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 80°C, and then the system was well purged with nitrogen. 94.5 g of TEGMA, 31.5 g of MMA and 1.26 g of n-octanethiol were added to it, and stirred for 20 minutes, and then an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added thereto and kept at 80°C for 30 minutes. Next, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and after 5 minutes, a mixture of 63.0 g of TEGMA and 21.0 g of MMA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 180 minutes. After the dropping, an aqueous solution of 0.04 g of KPS and 1.3 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 180 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<4>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 44°C.

[0049]

[Reference Example 9]

360 g of 2-butanone was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 70°C, and then the system was well purged with nitrogen. 72.0 g of TEGMA, 72.0 g of DEGMA and 1.20 g of 1-thioglycerol were added to it, and stirred for 20 minutes. Then, a solution of 0.36 g of V-601 and 18 g of 2-butanone was added thereto, and after 5 minutes, a mixture of 48.0 g of TEGMA and 48.0 g of DEGMA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 240 minutes. After the dropping, this was kept at 70°C for 240 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<5>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 43°C.

[0050]

[Reference Example 10]

360 g of 2-butanone was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 70°C, and then the system was well purged with nitrogen. 43.2 g of DEGMA, 100.8 g of PEG(9)MA and 1.20 g of 1-thioglycerol were added to it, and stirred for 20 minutes. Then, a solution of 0.36 g of V-601 and 18 g of 2-butanone was added thereto, and after 5 minutes, a mixture of 28.8 g of DEGMA and 67.2 g of PEG(9)MA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 240 minutes. After the dropping, this was kept at 70°C for 240 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained.

(This is hereinafter referred to as polymer b<6>.) The clouding point of an aqueous 10% solution of the polymer was 75°C.

[0051]

<<Production of Aqueous Dispersion of Urethane Resin (a1)>>

[Reference Example 11]

200 g of polytetramethylene glycol having a number-average molecular weight of 2000, 100 g of polyhexamethylene carbonate diol having a number-average molecular weight of 2000, 3.71 g of 2,2-dimethylolbutanoic acid and 55.4 g of 2,4-tolylene diisocyanate were put into a flask, and stirred in a dry nitrogen atmosphere at 90°C for 2 hours so that the hydroxyl group in the system was quantitatively reacted to give an isocyanate-terminated prepolymer. 186 g of 2-butanone was added to it and uniformly stirred, and then the temperature inside the flask was lowered to 40°C. With that, 2.5 g of triethylamine was added to it and stirred for 10 minutes. Next, an aqueous solution prepared by dissolving 11.4 g of EM120 and 3.8 g of ECT in 290 g of distilled water, which serves as an emulsifier (surfactant), was added to the prepolymer and stirred and emulsified for 1 minute by the use of a homomixer. Immediately, an aqueous solution prepared by dissolving 12.8 g of piperazine 6-hydrate and 4.5 g of diethylenetriamine in 153 g of distilled water was added to the emulsion, and this was further stirred for 1 minute by the use of a homomixer for chain extension. After it, 2-butanone was removed from the reaction system via a rotary evaporator, and an aqueous urethane resin dispersion having a resin concentration of 45% by mass (this contains (a1) + surfactant (c)) was obtained.

[0052]

<<Production of Aqueous Dispersion of Urethane-Acrylic Composite Resin (a2)>>

[Reference Example 12]

(1) Composition of aqueous urethane resin dispersion:

200 g of polytetramethylene glycol having a number-average molecular weight of 2000, 100 g of polyhexamethylene carbonate diol having a number-average molecular weight of 2000, 8.44 g of 2,2-dimethylolbutanoic acid and 61.9 g of 2,4-tolylene diisocyanate were put into a flask, and stirred in a dry nitrogen atmosphere at 90°C for 2 hours so that the hydroxyl group in the system was quantitatively reacted to give an isocyanate-terminated prepolymer. 193 g of 2-butanone was added to it and uniformly stirred, and then the temperature inside the flask was lowered to 40°C. With that, 5.6 g of triethylamine was added to it and stirred for 10 minutes. Next, an aqueous solution prepared by dissolving 3.9 g of sodium laurylsulfate and 3.9 g of ECT in 424 g of distilled water, which serves as an emulsifier (surfactant), was added to the prepolymer and stirred and emulsified for 1 minute by the use of a homomixer.

Immediately, an aqueous solution prepared by dissolving 13.3 g of piperazine 6-hydrate and 4.7 g of diethylenetriamine in 281 g of distilled water was added to the emulsion, and this was further stirred for 1 minute by the use of a homomixer for chain extension. After it, 2-butanone was removed from the reaction system via a rotary evaporator, and an aqueous urethane resin dispersion having a resin concentration of 35 % by mass was obtained.

(2) Acrylic composite formation:

514 g of the aqueous urethane resin dispersion obtained in above (1), 0.008 g of ferrous sulfate 7-hydrate, 0.63 g of potassium pyrophosphate, 0.97 g of Rongalit (formaldehyde sodium sulfoxylate 2-hydrate), 0.021 g of disodium ethylenediaminetetraacetate and 249 g of distilled water were put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 40°C, and the system was well purged with nitrogen. Next, a mixture of 349.2 g of BA, 7.2 g of HDDA, 3.6 g of ALMA and 1.08 g of ECT, and an emulsion of 0.65 g of cumene hydroperoxide, 0.32 g of ECT and 13 g of distilled water were separately dropped into the flask via different dropping funnels over a period of 270 minutes. After the dropping, this was kept at 40°C for 30 minutes. Next, a mixture of 58.8 g of MMA, 1.2 g of HDDA and 0.18 g of ECT, and an emulsion of 0.12 g of cumene hydroperoxide, 0.06 g of ECT and 2.4 g of distilled water were separately dropped into the flask via different dropping funnels over a period of 60 minutes. After the dropping, this was kept at 40°C for 60 minutes to complete the polymerization, and an aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion having a solid resin concentration of 50 % by mass (this contains (a2) + surfactant (c)) was obtained.

[0053]

[Example 1]

An aqueous solution prepared by dissolving 3 parts of the polymer b<1> produced in Reference Example 5 in 7 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane resin dispersion produced in Reference Example 11 (this contains (a1) + surfactant (c)) to obtain an aqueous dispersion having an urethane resin concentration of 41 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 7 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 9 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated into the nonwoven fabric (A) prepared in Reference Example 1 in such a controlled manner that 60 parts of the urethane resin could be applied to 100 parts of the nonwoven fabric. Then, this was wholly sprayed with steam under a pressure of 1.5 kg/cm² so that the aqueous resin dispersion therein was thermally gelled. Further, this was dried in a hot air drier at 140°C for 30 minutes. Next, this was pressed with a roller heated at 160°C to smooth its surface

and to regulate its thickness, and a fibrous substrate having a thickness of about 1 mm was thus obtained. Next, in a circular jet-dyeing machine, this was processed with an aqueous sodium hydroxide solution of a concentration of 10 g/liter at 80°C for 60 minutes whereby the splittable fibers that constitute the fibrous substrate were split (into ultrafine fibers having a mean fineness of 0.32 dtex). Further in the circular jet-dyeing machine, this was washed to remove sodium hydroxide. After dried, this was a leather-like sheet having an apparent density of 0.48. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used in the same process as herein. This gave a leather-like sheet having an apparent density of 0.48. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

[0054]

[Example 2]

An aqueous solution prepared by dissolving 2 parts of the polymer b<1> produced in Reference Example 5 and 1 part of a surfactant, EM120 in 8 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to obtain an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 4 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 4 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated into the nonwoven fabric (B) prepared in Reference Example 2 in such a controlled manner that 40 parts of the urethane-acrylic composite resin could be applied to 100 parts of the nonwoven fabric. Then, this was dipped in a hot water bath at 90°C to thermally gel the aqueous resin dispersion therein, and then dried in a hot air drier at 140°C for 30 minutes. Next, this was pressed with a roller heated at 160°C to smooth its surface and to regulate its thickness, and a fibrous substrate having a thickness of about 1 mm was thus obtained. Next, the fibrous substrate was dipped in an aqueous sodium hydroxide solution of a concentration of 40 g/liter controlled at the temperature of 95°C and then squeezed with rollers. This operation was repeated to decompose and remove the alkali-soluble PET, the sea component of the sea/island fibers of the fibrous substrate, whereby the fibers were converted into ultrafine fibers (having a mean fineness of 0.082 dtex). The leather-like sheet thus fabricated had an apparent density of 0.43. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used in the same process as herein. This gave a leather-like sheet having an apparent density of 0.44. As in Table 2, the sheet had a good feel

and a high tear strength.

[0055]

[Example 3]

An aqueous solution prepared by dissolving 1.5 parts of the polymer b<2> produced in Reference Example 6 and 3 parts of a surfactant, EM109P in 21 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to obtain an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 40 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 7 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 3 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated into the nonwoven fabric (C) prepared in Reference Example 3 in such a controlled manner that 40 parts of the urethane-acrylic composite resin could be applied to 100 parts of the nonwoven fabric. Then, this was gelled and dried by heating in a hot air drier at 140°C for 40 minutes. Next, this was pressed with a roller heated at 160°C to smooth its surface and to regulate its thickness, and a fibrous substrate having a thickness of about 1 mm was thus obtained. Next, the fibrous substrate was dipped in hot water at 95°C and then squeezed with rollers. This operation was repeated to dissolve and remove the ethylene-copolymerized PVA, the sea component of the sea/island bicomponent fibers of the fibrous substrate, whereby the fibers were converted into ultrafine fibers (having a mean fineness of 0.087 dtex). The leather-like sheet thus fabricated had an apparent density of 0.41. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used in the same process as herein. This gave a leather-like sheet having an apparent density of 0.41. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

[0056]

[Example 4]

An aqueous solution prepared by dissolving 3 parts of the polymer b<3> produced in Reference Example 7 and 1 part of a surfactant, EM147 in 7 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to obtain an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 5 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 7 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated into the nonwoven fabric (A) prepared in Reference Example 1 in such a controlled manner that 60

parts of the urethane-acrylic composite resin could be applied to 100 parts of the nonwoven fabric. Then, this was dipped in a hot water bath at 90°C to thermally gel the aqueous resin dispersion therein. Further, this was dried in a hot air drier at 140°C for 30 minutes. Next, this was pressed with a roller heated at 160°C to smooth its surface and to regulate its thickness, and a fibrous substrate having a thickness of about 1 mm was thus obtained. Next, in a circular jet-dyeing machine, this was processed with an aqueous sodium hydroxide solution of a concentration of 10 g/liter at 80°C for 60 minutes whereby the splittable fibers that constitute the fibrous substrate were split (into ultrafine fibers having a mean fineness of 0.32 dtex). Further in the circular jet-dyeing machine, this was washed to remove sodium hydroxide. After dried, this was a leather-like sheet having an apparent density of 0.48. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used in the same process as herein. This gave a leather-like sheet having an apparent density of 0.47. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

[0057]

[Example 5]

An aqueous solution prepared by dissolving 4 parts of the polymer b<4> produced in Reference Example 8 and 0.1 parts of an inorganic metal salt, sodium sulfate in 7 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to obtain an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 5 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 9 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated into the nonwoven fabric (B) prepared in Reference Example 2 in such a controlled manner that 40 parts of the urethane-acrylic composite resin could be applied to 100 parts of the nonwoven fabric. Then, this was wholly sprayed with steam under a pressure of 1.5 kg/cm² so that the aqueous resin dispersion therein was thermally gelled. Further, this was dried in a hot air drier at 140°C for 30 minutes. Next, this was pressed with a roller heated at 160°C to smooth its surface and to regulate its thickness, and a fibrous substrate having a thickness of about 1 mm was thus obtained. Next, the fibrous substrate was dipped in an aqueous sodium hydroxide solution of a concentration of 40 g/liter controlled at the temperature of 95°C and then squeezed with rollers. This operation was repeated to decompose and remove the alkali-soluble PET, the sea component of the sea/island fibers of the fibrous substrate, whereby the fibers were converted into

ultrafine fibers (having a mean fineness of 0.082 dtex). The leather-like sheet thus fabricated had an apparent density of 0.43. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used in the same process as herein. This gave a leather-like sheet having an apparent density of 0.43. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

[0058]

[Example 6]

An aqueous solution prepared by dissolving 5 parts of the polymer b<5> produced in Reference Example 9 and 0.2 parts of an inorganic metal salt, calcium chloride in 13 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane resin dispersion produced in Reference Example 11 (containing (a1) + surfactant (c)) to obtain an aqueous dispersion having an urethane resin concentration of 38 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 6 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 12 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated into the nonwoven fabric (D) prepared in Reference Example 4 in such a controlled manner that 70 parts of the urethane resin could be applied to 100 parts of the nonwoven fabric. Next, this was dipped in a hot water bath at 90°C to thermally gel the aqueous resin dispersion therein. After dried in a hot air drier at 140°C for 30 minutes, this gave a leather-like sheet having an apparent density of 0.51. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used in the same process as herein. This gave a leather-like sheet having an apparent density of 0.50. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

[0059]

[Comparative Example 1]

11 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to prepare an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. Under the condition kept at 70°C, the aqueous dispersion did not thermally gel; and the viscosity increase in the aqueous dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 1 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated and applied into the nonwoven fabric (A) prepared in Reference Example 1, in the same manner as in Example 4. In this, however, a large amount of the aqueous dispersion flowed out into the hot water bath and contaminated the bath. The leather-like sheet fabricated herein had an apparent density of 0.34, and it did not have

a solid feel and was like fabric. As in Table 2, the tear strength of the sheet was extremely low.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks and then used for preparing a leather-like sheet in the same manner as described above. As a result, a large amount of the aqueous dispersion flowed out into the hot water bath and contaminated the bath as like the above. The leather-like sheet thus obtained had an apparent density of 0.31 with a less solid feel as like of a fabric.

[0060]

[Comparative Example 2]

A leather-like sheet was fabricated in the same manner as in Comparative Example 1, for which, however, in Comparative Example 1 the aqueous resin dispersion was, immediately after its preparation, infiltrated into the nonwoven fabric (A) and then heated and dried in a hot air drier at 140°C for 40 minutes. Thus fabricated, the leather-like sheet had an apparent density of 0.48, but its solid feel was not good. As in Table 2, the tear strength of the sheet was not good.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used for fabricating a leather-like sheet in the same manner as herein. The leather-like sheet fabricated had an apparent density of 0.47, but its solid feel was not good. As in Table 2, the tear strength of the sheet was not good.

[0061]

[Comparative Example 3]

An aqueous solution prepared by dissolving 0.3 parts of the polymer b<1> prepared in Reference Example 5 in 11 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to prepare an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 16 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 3 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated and applied into the nonwoven fabric (A) prepared in Reference Example 1 in the same manner as in Example 4, but the aqueous dispersion flowed out into the hot water bath and contaminated the bath. The leather-like sheet thus fabricated herein had an apparent density of 0.42, but its solid feel was not good. As in Table 2, the tear strength of the sheet was not good.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used for fabricating a leather-like sheet in the same manner as herein. Like previously, the aqueous dispersion flowed out into the hot water bath and contaminated the bath. The leather-like sheet thus fabricated

had an apparent density of 0.41, but its solid feel was not good. As in Table 2, the tear strength of the sheet was not good.

[0062]

[Comparative Example 4]

An aqueous solution prepared by dissolving 2 parts of the polymer b<6> produced in Reference Example 10 and 1 part of a surfactant, EM120 in 8 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to prepare an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. Under the condition kept at 70°C, the aqueous dispersion did not thermally gel; and the viscosity increase in the aqueous dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 2 %. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated and applied into the nonwoven fabric (A) prepared in Reference Example 1, in the same manner as in Example 4. However, a large amount of the aqueous dispersion flowed out into the hot water bath and contaminated the bath. The leather-like sheet thus fabricated herein had an apparent density of 0.36, but did not have a solid feel, and this was like fabric. As in Table 2, the tear strength of the sheet was extremely bad.

The aqueous resin dispersion was kept at 40°C for 2 weeks, and then used for fabricating a leather-like sheet in the same manner as herein. Like previously, a large amount of the aqueous dispersion flowed out into the hot water bath and contaminated the bath. The leather-like sheet thus fabricated had an apparent density of 0.35, but did not have a solid feel, and this was like fabric. As in Table 2, the tear strength of the sheet was extremely bad.

[0063]

[Comparative Example 5]

An aqueous solution prepared by dissolving 4 parts of a surfactant, EM109P and 1 part of an inorganic metal salt, calcium chloride in 14 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to prepare an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 42 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 4 minutes; and after left at 40°C for 3 days, the dispersion wholly gelled. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated and applied into the nonwoven fabric (A) prepared in Reference Example 1, in the same manner as in Example 4. The leather-like sheet thus fabricated herein had an apparent density of 0.46. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

However, the aqueous resin dispersion gelled after left at 40°C

for 3 days. After 2 weeks, therefore, it was useless for fabricating leather-like sheets in the same manner as herein.

[0064]

[Comparative Example 6]

An aqueous solution prepared by dissolving 3 parts of a polysiloxane-type thermal gelling agent (GE Toshiba Silicone's TPA-4380, having an active ingredient of 33 %) and 1 part of a surfactant, EM120 in 7 parts of distilled water was added to 100 parts of the aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion produced in Reference Example 12 (containing (a2) + surfactant (c)) to prepare an aqueous dispersion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 5 minutes; and after left at 40°C for 2 days, the dispersion wholly gelled. Immediately after its preparation, the aqueous resin dispersion was infiltrated and applied into the nonwoven fabric (A) prepared in Reference Example 1, in the same manner as in Example 4. The leather-like sheet thus fabricated herein had an apparent density of 0.46. As in Table 2, the sheet had a good feel and a high tear strength.

However, the aqueous resin dispersion gelled after left at 40°C for 2 days. After 2 weeks, therefore, it was useless for fabricating leather-like sheets in the same manner as herein.

[Table 2]

	Aqueous Resin Dispersion		Leather-like Sheet (Fresh resin dispersion was used immediately after its preparation.)		Leather-like Sheet (After kept at 40°C for 2 weeks, aqueous resin dispersion was used.)	
	Gelling Time in hot water bath at 70°C (min)	Viscosity Increase after kept at 40°C for 2 weeks (%)	Feel	Tear Strength (N)	Feel	Tear Strength (N)
Example 1	8	9	00	62	00	61
Example 2	4	4	00	66	00	65
Example 3	7	3	0	62	0	61
Example 4	5	7	00	63	00	65
Example 5	5	9	00	65	00	64
Example 6	6	12	00	61	00	62
Comp. Ex. 1 (not thermally gellable)		1	x	26	x	23
Comp. Ex. 2 (not thermally gellable)	1	x		52	x	51
Comp. Ex. 3	16	3	x	48	x	50
Comp. Ex. 4 (not thermally gellable)		2	x	33	x	34
Comp. Ex. 5	4	(gelled in 3 days)	00	63	(fabrication of leather-like sheet impossible)	
Comp. Ex. 6	5	(gelled in 2 days)	00	61	(fabrication of leather-like sheet impossible)	

[0066]

From the results in Examples 1 to 6 and Comparative Examples 1 to 6, it is obvious that the leather-like sheets fabricated by the use of the aqueous resin dispersion that satisfies the constitutional requirements of the invention have a good feel and good physical properties, and, in addition, the aqueous resin dispersion of the invention enables stable fabrication of leather-like sheets even at the condition of high temperature in summer. In Comparative Examples 1, 2 and 4 in which the aqueous resin dispersion does not thermally gel, the processability of the resin dispersion is not good and therefore the amount of the resin that may be applied to a fibrous substrate is small, and the resin may move inside the fibrous substrate during the step of drying the aqueous resin dispersion, thereby strongly restraining the fibers that constitute the substrate and, as a result, the sheets fabricated could not have a good feel and their tear strength is low. Also in Comparative Example 3 in which the aqueous resin dispersion could thermally gel only a little, the processability of the resin dispersion is not good and therefore the resin may move inside the fibrous substrate, and the sheets fabricated could not have a good feel and their tear strength is low. In Comparative Examples 5 and 6, the thermal gellability of the resin dispersion is good but the liquid stability thereof is not good. In these, therefore, the fresh resin dispersion immediately after its preparation may give good leather-like sheets, but after stored at high temperature for example in summer, it could not give good leather-like sheets since its liquid stability is low.

[0067]

[Advantages of the Invention]

The invention provides an industrially advantageous method for producing leather-like sheets having a good feel and good physical properties, and provides leather-like sheets thus produced according to the method.

[Designation of Document] ABSTRACT

[Abstract]

[Problem] To provide an industrially advantageous method for producing leather-like sheets having a good feel and good physical properties.

[Means for Resolution] A method for producing leather-like sheets, which comprises infiltrating a thermally-gellable, aqueous resin dispersion into a fibrous substrate followed by heating to gel it and drying it to give a leather-like sheet and which is characterized in that the gelling time of the aqueous resin dispersion kept in a closed condition at 70°C is within 10 minutes and the viscosity increase in the resin dispersion kept in a closed condition at 40°C for 2 weeks is at most 50 %.

[Drawing Selected] None